

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**MODELITZACIÓ, SIMULACIÓ I ANÀLISI
TECNOECONÒMICA I AMBIENTAL DEL PROCÉS DE
REVALORITZACIÓ DEL POLIETILÈ VIA PIRÒLISI**



Memòria i Annexes

| | |
|----------------------|----------------------|
| Autor: | Gerard Oliveras Coll |
| Director: | Moisés Graells |
| Departament: | EQ |
| Co-Director: | Ana Somoza |
| Convocatòria: | Maig 2019 |



RESUM

Fa uns quants anys que l'esser humà ha anat destruint el planeta a una velocitat còsmica gràcies a l'explotació i consum de combustibles fòssils conjuntament amb una elevada producció de plàstics, en concret els termoplàstics. Aquests últims presenten uns índexs de contaminació molt alts, els quals no es poden permetre a dia d'avui tal i com està evolucionant el planeta, en referència al canvi climàtic. Per una altra part, s'ha de sumar la mala gestió per part dels dirigents europeus i a nivell mundial en quant al tractament de residus que es generen en l'àmbit industrial, ja que els números indiquen, que és el sector que contamina amb major proporció. Aquesta situació a dia d'avui ha arribat a uns llindars que donen esgarrifances i per això, s'ha d'actuar immediatament. Una de les tipologies de termoplàstics que presenta majors problemes és el polietilè (tant d'alta densitat com el de baixa densitat).

La finalitat del present projecte és determinar l'impacte ambiental i alhora tecnoeconòmic que presenta el polietilè en el seu procés de revalorització mitjançant la piròlisi. Es modela i a la vegada es dissenya el procés amb el simulador Aspen Plus per tal de recrear les operacions unitàries adjuntes al procés, i amb l'ajuda del *software* SimaPro, es realitza l'anàlisi medi ambiental conseqüent a partir dels resultats obtinguts en la simulació.

Els resultats obtinguts de les destil·lacions mostren un alt grau de despolimerització del polietilè amb una elevada producció del seu monòmer. A la vegada que s'obté aquest, també s'estan recuperant en una gran proporció altres productes que són de gran interès per a la simbiosi industrial.

Els resultats obtinguts en l'anàlisi tecnoeconòmica mostren un alt cost de l'adquisició dels equips involucrats en el procés. Aquest fet no representa un impediment degut a que el dimensionat dels equips presenta un volum considerable a causa de les condicions d'operació.

S'estudia la viabilitat econòmica del projecte en un cas hipotètic d'implementació del procés amb un horitzó de quinze anys, on els resultats mostren un valor del VAN favorable.

RESUMEN

Hace unos cuantos años que el ser humano ha ido destruyendo el planeta a una velocidad cósmica debido a la explotación y consumo de combustibles fósiles conjuntamente con una elevada producción de plásticos, en concreto de la categoría termoplásticos. Estos últimos presentan índices de contaminación muy altos y que a su vez no se pueden permitir a día de hoy viendo como está evolucionando el planeta, en referencia al cambio climático. Por otra parte, se tiene que sumar la mala gestión por parte de los dirigentes europeos y mundiales en cuanto al tratamiento de residuos que se generan en el ámbito industrial, cuyos números indican que es el sector con mayor proporción de contaminantes. Esta situación a día de hoy ha llegado a unos límites que debido a la cifra alcanzada da escalofríos y se debe actuar inmediatamente. Una de las tipologías de termoplásticos que más problemas traen es el polietileno (tanto de alta densidad como de baja).

La finalidad del presente proyecto es determinar el impacto ambiental y a su vez económico que presenta el proceso de revalorización del polietileno mediante la pirólisis, maximizando la obtención de los productos de destilación. Se modela y diseña el proceso con el simulador Aspen Plus para poder recrear las operaciones unitarias que hacen posible este proceso. Con la ayuda del software SimaPro, se realiza el análisis medioambiental consecuente a partir de los resultados de la simulación.

Los resultados obtenidos de las destilaciones muestran un alto grado de despolimerización del polietileno con una elevada producción de su monómero. A la vez que se obtiene dicho producto también se están recuperando en gran parte otros productos que presentan un alto interés para la simbiosis industrial.

Por otra parte, los resultados obtenidos en el análisis tecnoeconómico muestran un alto coste de adquisición de los equipos involucrados en el proceso. Este hecho no representa un impedimento debido al dimensionado de los equipos que presentan un volumen considerable gracias a las condiciones de operación.

Se estudia la viabilidad económica del proyecto en un caso hipotético de implantación del proceso en un horizonte de quince años. Los resultados muestran un valor favorable para el VAN.

ABSTRACT

It has been some years since the human has been destroying the planet at a cosmic speed due to the exploitation and consumption of fossil fuels together with a high production of plastics, in particular of the thermoplastic category. The latter have very high pollution indices and, in turn, can't be allowed today in reference how the planet is evolving in reference to climate change. On the other hand, the mismanagement on the part of the European and world leaders in the treatment of waste generated in the industrial area, whose numbers indicate that it is the sector with the highest proportion of pollutants, must be added. This situation today has reached limits that due to the number reached gives chills and must act immediately. One of the types of thermoplastics that bring more problems is polyethylene (both high density and low).

The purpose of this project is to determine the environmental and at the same time economic impact that the process of revaluation of polyethylene presents through pyrolysis, maximizing the obtaining of distillation products. The process is modeled and designed with the Aspen Plus simulator to recreate the unit operations that make this process possible. With the help of the SimaPro software, the environmental analysis is carried out.

The results obtained from the distillations show a high degree of depolymerization of the polyethylene with a high production of its monomer. At the same time as this product is obtained, other products that show a high interest for industrial symbiosis are also being recovered in large part.

On the other hand, the results obtained in the techno-economic analysis show a high cost of acquisition of the equipment involved in the process. This fact does not represent an impediment due to the dimensioning of the equipment that presents a considerable volume thanks to the operating conditions.

The economic viability of the project is studied in a hypothetical case of implementation of the process over a period of fifteen years. The results show a favorable value for the NPV.

AGRAÏMENTS

Aquest Treball de Fi de Grau és el resultat d'un gran esforç i treball que no hagués sigut possible sense l'ajuda de moltes persones.

Primerament, agrair al grup de recerca CEPIMA per obrir-me les portes i acollir-me per a que pogués desenvolupar el meu projecte amb l'ajuda dels seus recursos prestats, que sense ells no hagués estat possible el present treball.

Seguidament i en especial, agrair l'ajuda de Ana Somoza, la qual és co-tutora d'aquest projecte, ja que m'ha proporcionat els seus coneixements i el seu temps per a que pogués treure-li profit. A més a més, agrair a Moisès Graells, el qual n'és tutor, per el seu temps i esforç alhora de dirigir el projecte.

Per altra banda agrair l'ajuda prestada dels companys de feina de *InProcess* que m'han donat un cop de mà quan m'he adreçat a ells.

A dia d'avui i en el terreny personal, donar les gràcies a la família i amics pel suport prestat durant tot aquest temps. En especial agraïment als enginyers Elena Falgueras, Alicia Chiove i Gustavo Cortínez per aguantar-me durant tot el meu transcurs acadèmic a la UPC.

A tots ells, gràcies.

GLOSSARI

| | |
|------------------|--|
| LDPE: | Polietilè de baixa densitat |
| PE: | Polietilè |
| HDPE: | Polietilè d'alta densitat |
| LLDPE: | Polietilè lineal de baixa densitat |
| NRTL: | Dos líquids no aleatoris |
| LCA/ACV: | Anàlisi del cicle de vida |
| LCI: | Anàlisi del cicle d'inventari |
| kd: | constant directe |
| ki: | constant indirecte |
| k _p : | constant específica |
| E _a : | energia d'activació |
| kPa: | kilopascal |
| K: | graus Kelvin |
| °C: | graus centígrads |
| APEA: | Aspen Process Economic Analyzer |
| PM: | Pes Molecular |
| kJ: | quilo Joules |
| cal: | calories |
| W: | watt |
| BPO: | Peròxid de benzoïl |
| RM: | Radical lliure |
| PMMA: | Poli metacrilat de metil |
| NIST: | National Institute of Standards and Technology |
| LK: | Component clau lleuger |
| HK: | Component clau pesat |
| VAN: | Valor actual net |
| TIR: | Tassa d'interès de retorn |

ÍNDEX

| | |
|--|----|
| RESUM..... | 3 |
| RESUMEN..... | 3 |
| ABSTRACT | 5 |
| AGRAÏMENTS..... | 6 |
| GLOSSARI | 7 |
| 1. Prefaci | 15 |
| 1.1. Origen del treball | 16 |
| 1.2. Motivació | 17 |
| 2. Introducció | 18 |
| 2.1. Polietilè | 18 |
| 2.2. Tractament de residus | 20 |
| 2.3. Economia circular | 21 |
| 3. Objectius i abast del treball | 22 |
| 3.1. Objectius | 22 |
| 3.2. Abast del treball..... | 23 |
| 4. Estudi del termoplàstic: Polietilè..... | 24 |
| 4.1. Propietats físiques, químiques i mecàniques | 24 |
| 4.2. Indústria del PE | 28 |
| 4.2.1. Mecanisme de polimerització | 28 |
| 4.2.2. Síntesis | 30 |
| 4.2.3. Cinètica de la reacció | 33 |
| 4.2.4. Reacció de Despolimerització | 36 |
| 4.3. Producció | 38 |
| 4.4. Problemàtica associada | 39 |
| 4.5. Reciclatge i alternatives | 40 |
| 4.5.1. Mètodes de Pre-tractament..... | 41 |
| 4.5.2. Etapes del procés de reciclatge | 42 |
| 4.5.3. Alternatives al reciclatge..... | 44 |
| 5. Mètode..... | 48 |
| 5.1. Simulació..... | 48 |
| 5.2. LCA | 49 |
| 5.3. Estat de l'art | 50 |
| 5.4. Metodologia | 51 |

| | |
|---|-----|
| 6. Cas Base | 52 |
| 6.1. Descripció del procés | 52 |
| 6.2. Simulació..... | 55 |
| 6.2.1. Hipòtesis | 55 |
| 6.2.2. Graus de Llibertat | 56 |
| 6.2.3. Elecció del Model Termodinàmic | 64 |
| 6.2.4. Caracterització del corrent d'entrada | 68 |
| 6.2.5. Justificació de la tipologia de reactor | 70 |
| 6.2.6. Reactor de Gibbs..... | 70 |
| 6.2.7. Reactor Stoic | 81 |
| 6.2.8. Tren de Destil·lació..... | 88 |
| 6.3. Anàlisi del Cicle de Vida | 109 |
| 6.3.1. Introducció | 109 |
| 6.3.2. Objectiu i Abast | 111 |
| 6.3.3. Anàlisi de l'inventari..... | 111 |
| 6.3.4. Metodologia | 114 |
| 6.3.5. Avaluació de l'impacte i Mètode de Càlcul..... | 116 |
| 6.3.6. Resultats i Interpretació..... | 118 |
| 6.4. Anàlisi Tecnoeconòmica | 122 |
| 6.4.1. Estimació de l'ordre de magnitud | 122 |
| 6.4.2. Estimació dels costos dels equips i viabilitat econòmica | 124 |
| CONCLUSIONS | 128 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 129 |
| ANNEXES | 132 |
| Annex 1: Dimensionat i especificacions de disseny dels equips | 132 |
| Reactor | 132 |
| Compressor | 132 |
| Columnes de destil·lacions | 133 |
| Condensadors de columnes de destil·lació | 134 |
| Calderins de columnes de destil·lació | 134 |
| Intercanviadors de calor | 135 |
| Bomba Centrífuga | 136 |
| Annex 2: Costos específics dels equips..... | 136 |
| Annex 3: Desglossament dels costos associats al projecte | 138 |

ÍNDEX DE FIGURES I TAULES

| | |
|--|----|
| Figura 1 Unitat bàsica de repetició del polietilè..... | 18 |
| Figura 2 Polietilè sintetitzat | 18 |
| Figura 3 Model morfològic d'una micel·la..... | 25 |
| Figura 4 Estructura Molecular del Peròxid de Benzoil..... | 29 |
| Figura 5 Estructura molecular AIBN..... | 29 |
| Figura 6 Iniciació del AIBN..... | 30 |
| Figura 7 Iniciació (1) del Peròxid de Benzoil..... | 31 |
| Figura 8 Iniciació (2) del Peròxid de Benzoil..... | 31 |
| Figura 9 Radicalització en l'etapa de propagació | 31 |
| Figura 10 Acoblament de les cadenes en el procés de finalització | 32 |
| Figura 11 Desprotonació en etapa de finalització | 32 |
| Figura 12 Diagrama de flux del procés | 53 |
| Figura 13 Diagrama de bloc del procés | 54 |
| Figura 14 Balanç dels plats d'una columna de destil·lació | 57 |
| Figura 15 Volum de control d'una columna de destil·lació | 57 |
| Figura 16 Volum de control de la zona d'enriquiment d'una columna de destil·lació | 60 |
| Figura 17 Recta d'operació de la zona d'enriquiment d'una columna de destil·lació | 61 |
| Figura 18 Mètode gràfic d'obtenció dels paràmetres de la recta d'operació de la zona d'enriquiment d'una columna de destil·lació | 62 |
| Figura 19 Volum de control de la zona d'esgotament d'una columna de destil·lació | 62 |
| Figura 20 Mètode gràfic dels paràmetres de la recta d'operació de la zona d'esgotament d'una columna | 63 |
| Figura 21 Paquet Termodinàmic del procés | 67 |
| Figura 22 Properties - Components Specifications..... | 69 |
| Figura 23 Condicions del corrent d'entrada al reactor de piròlisi..... | 69 |
| Figura 24 Input - Specifications RGibbs..... | 71 |
| Figura 25 Input - Products RGibbs..... | 72 |
| Figura 26 Input - Restricted Equilibrium RGibbs..... | 72 |
| Figura 27 Mass Fraction vs Temperature (RGibbs – 20 repetitions ethylene) | 73 |
| Figura 28 Net Head Duty vs Temperature – (RGibbs – 20 repetitions)..... | 74 |
| Figura 29 Mass Fraction vs Temperature (10 repetitions)..... | 75 |
| Figura 30 Net Heat Duty vs Temperature (10 repetitions)..... | 76 |
| Figura 31 Mass Fraction vs Temperature (POLYNRTL - RGibbs 20 repetitions)..... | 77 |
| Figura 32 Net Head Duty - RGibbs (20 repetitions) | 78 |
| Figura 33 Mass Fraction vs Temperature (RGibbs - 10 repetitions)..... | 79 |
| Figura 34 Net Head Duty vs Temperature (RGibbs - 10 repetitions ethylene)..... | 80 |
| Figura 35 Reaction 1 - Microsoft Excel..... | 82 |
| Figura 36 Specifications – RStoic - POLYNRTL | 83 |
| Figura 37 Reaction 1 - RStoic - POLYNRTL..... | 83 |
| Figura 38 Specifications - Cooler1 | 84 |
| Figura 39 Specifications compressor | 85 |
| Figura 40 Flowsheet Reactor..... | 86 |
| Figura 41 RStoic - Results - Summary..... | 86 |
| Figura 42 Resultats RStoic - POLYNRTL | 87 |
| Figura 43 Underwood de la seqüència de destil·lació amb Microsoft Excel..... | 90 |
| Figura 44 Shortcut in Aspen Plus..... | 92 |
| Figura 45 Interface DSTWU - Specifications | 92 |
| Figura 46 PFD Procés Shortcuts..... | 94 |
| Figura 47 Specifications Distillation Column | 95 |
| Figura 48 Distillation Column - Streams..... | 95 |
| Figura 49 Distillation Column – Pressure..... | 96 |
| Figura 50 Distillation Column - Design Specifications | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 51 Distillation Column - Design Specifications – Specifications | 97 |
| Figura 52 Distillation Column - Design Specifications – Components | 97 |
| Figura 53 Distillation Column - Design Specifications7 - Feed/Product Streams | 98 |
| Figura 54 Distillation Column - Design Specifications - Vary | 98 |
| Figura 55 Distillation Column - Design Specifications – Vary – Specifications – Distillate rate | 99 |
| Figura 56 Distillation Column - Design Specifications - Vary - Reflux ratio | 100 |
| Figura 57 PFD Polyethylene Pyrolysis Process | 101 |
| Figura 58 Results of Distillation Columns | 103 |
| Figura 59 Distillation Column - Results - Mass Fraction vs Stage | 104 |
| Figura 60 Temperature Profile vs Stage - Column C-2 | 105 |
| Figura 61 Distillation Column C-2 – Mass Flow Profile vs Stage | 106 |
| Figura 62 Distillation Column - Results - K Values | 107 |
| Figura 63 Esquema circular del cicle de vida d'un producte | 110 |
| Figura 64 Fases d'un LCA | 111 |
| Figura 65 SimaPro - Bibliotèques | 114 |
| Figura 66 SimaPro - Creació d'un nou procés | 114 |
| Figura 67 SimaPro - Mètodes de visualització de resultats | 115 |
| Figura 68 Diagrama Sankey producció d'1kg d'etilè | 118 |
| Figura 69 Anàlisi d'impacte en midpoints de la producció de l'etilè | 119 |
| Figura 70 Anàlisi d'impacte en endpoints de la producció d'etilè | 119 |
| Figura 71 Avaluació del dany del tractament de residus de polietilè via incineració | 120 |
| Figura 72 Anàlisi d'incertesa en endpoints de la producció d'etilè | 120 |
| Figura 73 Anàlisi d'incertesa en midpoints de la producció d'etilè | 120 |
| Figura 74 Equips interns d'un columna destil·lació | 133 |

| | |
|--|-----|
| Taula 1 Propietats Elèctriques | 26 |
| Taula 2 Propietats Físiques | 26 |
| Taula 3 Propietats Mecàniques | 26 |
| Taula 4 Propietats Químiques | 27 |
| Taula 5 Resistència Química | 27 |
| Taula 6 Permeabilitats pel·lícula | 27 |
| Taula 7 Propietats dels iniciadors | 31 |
| Taula 8 Composition and Net Head Duty vs Temperature (output RGibbs - 20 repetitions ethylene) | 74 |
| Taula 9 Composition and Net Heat Duty vs Temperature (output RGibbs - 10 repetitions ethylene) | 75 |
| Taula 10 Composition vs Temperature (output RGibbs - 20 repetitions ethylene) | 78 |
| Taula 11 Composition vs Temperature (output RGibbs - 10 repetitions ethylene) | 79 |
| Taula 12 Taula resum RGibbs | 80 |
| Taula 13 Recull dels resultats de destil·lació | 102 |
| Taula 14 Results Distillation Column C-2 - Mass Fraction vs Stage | 106 |
| Taula 15 Inventari LCA | 112 |
| Taula 16 Indicadors Endpoints – ReciPe | 117 |
| Taula 17 Indicadors midpoints – ReciPe | 117 |
| Taula 18 Resum costos equips | 125 |
| Taula 19 Taula resum costos personal | 127 |
| Taula 20 Taula resum dels resultats de la viabilitat econòmica del projecte | 127 |

| | |
|---|------------|
| <i>Taula 21 Especificacions Reactor</i> | <i>132</i> |
| <i>Taula 22 Especificacions Compressor.....</i> | <i>132</i> |
| <i>Taula 23 Especificacions Columnes de destil·lació</i> | <i>133</i> |
| <i>Taula 24 Especificacions condensador de les columnes de destil·lació</i> | <i>134</i> |
| <i>Taula 25 Especificacions calderins de les columnes de destil·lació.....</i> | <i>134</i> |
| <i>Taula 26 Especificacions intercanviadors de calor</i> | <i>135</i> |
| <i>Taula 27 Especificacions Bombes centrífugues</i> | <i>136</i> |
| <i>Taula 28 Especificacions dels costos de cada equip.....</i> | <i>136</i> |
| <i>Taula 29 Taula resum de càlcul de la viabilitat del projecte</i> | <i>139</i> |
| <i>Taula 30 Taula resum dels costos de producció i venda</i> | <i>140</i> |

1. Prefaci

El present projecte de fi de grau ha sorgit de l'interès personal en la implicació de profunditzar sobre el canvi climàtic i les seves conseqüències, les quals amenacen la raça humana. La idea de centrar el treball en l'àmbit dels polímers i en especial, en els termoplàstics, rau a partir de l'impacte i descontrolada contaminació del paratge aquàtic a partir d'aquests.

La producció de plàstics ha crescut exponencialment des de principis de l'any 1950 fins a dia d'avui, on supera les 348 milions de tones. Per aquest motiu s'ha d'actuar d'una manera ràpida i eficaç contra la immensa producció de plàstics, ja que l'home no ha trobat cap manera de gestionar de forma sostenible els residus generats per aquests. Es preveu que la demanda de mercat arribi a un valor de 600 milions de tones l'any 2025 i els mil milions l'any 2050. El terme plàstic s'utilitza de forma genèrica en una sèrie de materials els quals són mal·leables a una pressió i temperatura determinades i que presenten diferents propietats segons la finalitat que se'ls hi vulgui donar.

1.1. Origen del treball

El darrer mes de Juny de 2018, la FAO (Micropl, En, Pesca, & Acuicultura, 2018) va presentar un informe sobre la abundant presència de microplàstics en ecosistemes marins. Un altra fet important a destacar, és l'existència d'una illa literalment de plàstic al nord de l'oceà Pacífic. Tot va començar a principis dels anys seixanta, amb els primers abocaments de plàstics als oceans. Dit succés rau en la gran producció de plàstic de la dècada anterior. Aquest fet ha anat augmentant dècada darrere dècada, fins a arribar a uns nivells límits. Es preveu que per l'any 2050, al mar hi hagi més quantitat de plàstics que de fauna marina. Aquest fet ha alarmat a dia d'avui a l'ONU (Organització de les Nacions Unides) la qual ressalta aquest fet i dona prioritat als governs a actuar sobre el terreny.

La Unió Europea també ha entrat en matèria contra l'ús d'aquests tipus de plàstics i n'ha proposat en el seu document legislatiu la prohibició de canyetes, gots i plats de plàstic, bastonets per a les orelles, entre d'altres (Europea, 2019). Aquesta mesura serà implantada al 2021 on es pretén reduir el 90% de plàstics d'un sol ús. Com a última implantació, s'han afegit també els plàstics oxo-degradables (plàstics que pateixen biodegradació i oxidació química simultàniament o successivament).

Un altra fita que presenta grans similituds, n'és la presència de microplàstics en la gran majoria de sals comercials (de l'ordre del 90%). Aquestes dades han estat obtingudes a partir d'un estudi conjunt de la Universitat Nacional de Incheon (Corea del Sud) i Greenpeace a Àsia Oriental que va ser publicat a *Environmental Science & Technology* una de les revistes més importants de química, la qual supervisa la *American Chemical Society*.

És de gran importància preservar el medi ambient, ja que si no es fa, aquest acabarà desapareixent gràcies a la mala contribució de l'ésser humà. Per a aconseguir minimitzar l'impacte ambiental en la indústria, és fonamental que les empreses redueixin la seva dependència amb els plàstics i alhora poder gestionar-los correctament per a contribuir al reciclatge a nivell internacional.

1.2. Motivació

Els plàstics (polímers) han substituït en diverses aplicacions a materials com metalls, fusta, vidre, llana i cotó, ja que presenten certes avantatges sobre aquests. Dins la categoria de plàstics, en el subgrup de dels termoplàstics, el polietilè lidera el rànquing de producció i ús a nivell mundial. Aquests tipus de polímers són més lleugers, resisteixen a impactes i a la intempèrie, són mal·leables i en general presenten un cost econòmic inferior.

La gran majoria d'objectes de la vida moderna estan fabricats amb polietilè per excel·lència, com són: envasos de begudes, bosses de supermercat, recobriments de menjar, utensilis de cuina, recobriments de tefló de les olles, targetes de crèdit, peces de cotxes, d'avió, etc.

La versatilitat de les propietats d'aquests materials ha permès la seva aplicació en diferents camps com la medicina, la enginyeria, les telecomunicacions, la indústria tèxtil, la indústria mecànica i moltes altres amb infinitat d'aplicacions.

El fet que les molècules dels polímers estiguin formant baules¹ permet al polímer ser escalfat i mal·leable independentment de les vegades que es porti a terme aquest procés. Això dona lloc a que sigui reutilitzable per a poder tornar al cicle de vida del material i a la vegada que es tanqui el procés de simbiosi industrial.

Un principi de la economia circular que entra en acció en aquest àmbit és la de preservar i millorar el capital natural, és a dir, controlar les existències (finites) i equilibrar els fluxos de recursos renovables. Aquesta millora s'aconsegueix gràcies a la rotació dels productes, components i materials amb la màxima utilitat en tot moment, tant en el cicle tècnic com en el biològic.

¹ Baula: Tipologia d'enllaç entre molècules de forma que constitueix una cadena entrelaçada.

2. Introducció

2.1. Polietilè

El polietilè, és una de les substàncies més simples en l'àmbit dels polímers. La seva unitat repetitiva deriva de la polimerització² de l'etilè (de forma molecular $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

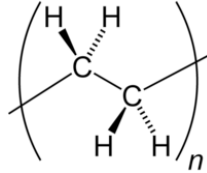


Figura 1 Unitat bàsica de repetició del polietilè

El compost va ser sintetitzat per primer cop l'any 1898 pel químic alemany Hans Von Pechmann on per accident el preparà mentre calentava una estufa de diazometà (CH_2N_2). En un primer moment, Eugen Bamberger i Friedrich Tschirner, companys d'aquest, a l'observar el nou material el qual estava compost per cadenes lineals de $\text{-CH}_2\text{-}$ l'anomenaren polimetilè.

Més endavant, l'any 1933, al Regne Unit, Reginald Gibson i Eric Fawcett els quals treballaven pels Laboratori ICI (Imperial Chemical Industries) al Regne Unit, van aconseguir sintetitzar dita substància tal i com avui en dia la coneixem gràcia a sotmetre el polimetilè a una pressió de 1400 bar i una temperatura de 170°C dins l'autoclau.

Dit material presenta una alta viscositat i un color blanquinós a temperatura ambient, el qual es coneix actualment com a polietilè de baixa densitat o per les sigles en anglès LDPE (Low Density PolyEthylene).

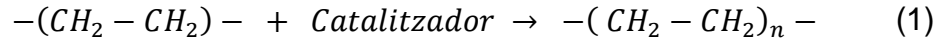
Les poliolefines són possiblement els compostos de major consum mundial, a dia d'avui es consumeixen aproximadament uns 40 milions de tones. Entre aquestes es troba el polietilè (PE), el qual és un dels polímers que té major número d'aplicacions.



Figura 2 Polietilè sintetitzat

² Polimerització: procés químic on els reactius, monòmers, s'agrupen químicament entre sí donant lloc a compostos amb elevats pesos moleculars, anomenats polímers.

Mitjançant un sistema catalític, com més endavant s'explicarà en l'apartat *Mecanisme de polimerització* la molècula d'etilè reacciona químicament amb el corresponent catalitzador i se n'obté polietilè, el qual presenta la següent reacció:



A grans trets, el polietilè de baixa densitat es caracteritza per presentar un grau alt de ramificacions a diferència del d'alta densitat o en anglès per les seves sigles (HDPE, High Density PolyEthylene). Aquest alt grau de ramificacions que presenta no deixa que les cadenes de polietilè s'ordenin. El fet que presenti aquesta estructura interna el fa més flexible i alhora suau davant el polietilè d'alta densitat. Degut a les seves propietats fa que sigui el termoplàstic amb major índex de productivitat. Dit material, presenta una perdurabilitat molt elevada en l'ecosistema si no es sap gestionar sosteniblement.

Per altra banda, l'ésser humà ha aconseguit degradar de manera progressiva el paratge aquàtic (tant com mars, oceans, rius o llacs) gràcies a l'abocament de plàstics en aquests. La diversitat d'aplicacions dels plàstics que arribem a trobar en aquests ecosistemes són; embalatge (39,9%), construcció (19,7%), sector automobilístic (8,9%), electricitat i electrònica (5,8%), agricultura (3,3%) i altres aplicacions com electrodomèstics, mobles esports, salut i seguretat (22,4%). Una dada que remarca l'organització Greenpeace és l'augment entre els anys 2002 i 2013 amb una pujada del 50% on varen passar de 209 milions de tones a 299. S'estima que per l'any 2021 la xifra augmenti a 500 tones, un valor desorbitat que no es pot permetre i alhora presenta la necessitat d'actuar de manera ràpida i eficaç contra tal producció de termoplàstics. Una conseqüència directa d'aquesta contaminació és la ingesta de microplàstics per part de la fauna marina arrel dels abocaments descontrolats en aquest medi.

Una ingesta de microplàstics per part de les espècies que habiten l'ecosistema marí fa que l'ésser humà a la vegada que tanca la cadena alimentària estigui ingerint també microplàstics. Els microplàstics es consideren de l'ordre inferior a cinc mil·límetres, on aquests són ingerits per la fauna marina i seguint la cadena alimentària, l'últim que acaba menjant-se dits plàstics és l'ésser humà.

Els microplàstics no són perjudicials per la salut humana, però persistiran allà ja que no es degradaran mai dins l'organisme humà. Gràcies a l'acció de degradació del plàstic mitjançant radiació ultraviolada, el qual és un procés molt lent, es va fragmentant fins arribar a obtenir nanoplàstics i alguns arriben a ser indetectables.

Dins la categoria de microplàstics, trobem dos tipus: els microplàstics primaris, aquells que provenen de productes cosmètics els quals arriben mitjançant aigües residuals i els secundaris, aquells que deriven per fragmentació i desgast dels plàstics més grans.

També s'ha de fer esment a la aquicultura i a la pesca, les quals també presenten responsabilitats envers a l'afectació de la fauna i flora marina.

2.2. Tractament de residus

Alhora de gestionar els residus, es presenten diverses formes:

- **Eliminació:** a qualsevol operació en la qual no es vulgui revaloritzar.
- **Incineració sense recuperació d'energia:** el procés tèrmic que és dona, presenta l'objectiu de tractar el residu per reduir el seu volum i risc (mediambiental).
- **Revalorització energètica:** es tracta de la transformació dels residus en algun tipus d'energia aprofitant el contingut calorífic dels mateixos.
- **Backfilling:** operació en la que s'utilitzen els residus adequats per a fins de recuperació en àrees excavades o amb fins d'enginyeria paisatgística on els residus utilitzats són els substituïts d'altres materials els quals no són residus.
- **Reciclatge:** és tota operació de valorització on els residus són transformats de nou en altres productes, materials o substàncies, amb la finalitat que presentaven originàriament o una altra.
- **Compostatge:** són les operacions on es dona un tractament per biodegradació de matèria orgànica. Es poden utilitzar per reduir volums i pesos dels materials i alhora produir compost.

Per a poder compaginar el tipus de tractament de residus amb la coalició de l'empresa que produeix aquest, s'ha d'implantar una economia circular alhora de gestionar el residu per a que aquest no perdi valor en el mercat posteriorment.

S'entén el concepte d'economia com un cicle continu de desenvolupament positiu que conserva i millora el capital natural, optimitza els seus recursos i minimitza els riscos del sistema al gestionar una quantitat finita d'existències i uns fluxos renovables.

2.3. Economia circular

L'economia circular és un model econòmic el qual pretén aconseguir que els productes, components i recursos en general mantinguin la seva utilitat i valor en tot moment. Se'n pot fer una distinció entre cicles biològics i tècnics (Prieto, Jaca, & Ormazabal, 2017).

Els principis en els quals es fomenta l'economia circular són els següents:

- Preservar i millorar el capital natural
- Optimitzar l'ús dels recursos
- Fomentar l'eficàcia del sistema

En base aquests principis, es podrà establir una economia circular del polietilè gràcies a l'anàlisi del cicle de vida. Dit anàlisi és una eina de disseny la qual avalua i investiga els impactes ambientals d'un producte, matèria o recurs durant el transcurs de les etapes de la seva existència, on proporciona informació sobre l'impacte potencial sobre el medi ambient.

La necessitat de cooperar entre diferents empreses a nivell nacional o internacional per a preservar el medi ambient, reduir matèries primeres i alhora gestionar i reutilitzar els productes generats entre les diferents, porta a establir una simbiosi industrial.

Per a dur a terme el procés de simbiosi industrial s'ha d'estudiar el terreny i tenir coneixement de les eines, metodologia i el coneixement per a implementar i desenvolupar sinergies entre empreses o organitzacions amb la finalitat d'obtenir una elevada eficiència i millora de la competitivitat de la indústria.

3. Objectius i abast del treball

3.1. Objectius

Els objectius principals del projecte són:

- Modelització i simulació del procés de piròlisi del polietilè mitjançant el simulador de processos Aspen Plus.
- Desenvolupament d'una anàlisi ambiental i tecnoeconòmica del procés.

Es defineixen com a objectius secundaris:

- Caracterització dels paràmetres físic-químics del polietilè de baixa densitat per poder representar-lo en el simulador.
- Elecció del model termodinàmic del procés.
- Estudi i implementació de la seqüència de destil·lació.
- Obtenció de la màxima puresa dels productes una vegada destil·lats (sempre i quan es pugui aconseguir).
- Reaprofitament dels productes obtinguts en les columnes de destil·lació amb la finalitat de tancar el procés de simbiosi industrial.
- Anàlisi ambiental del procés amb SimaPro a partir dels resultats obtinguts de la simulació.
- Estudi de la viabilitat econòmica del projecte en un horitzó a llarg termini.

3.2. Abast del treball

Com bé indica el nom del projecte, aquest, està encarat a la modelització i simulació del procés de revalorització del polietilè mitjançant la piròlisi. S'utilitza un simulador de processos enfocat a la rama d'enginyeria química, a més a més d'utilitzar un altre software per a desenvolupar l'anàlisi ambiental del procés.

Les dades experimentals per a poder desenvolupar el cos del treball rau en d'articles científicotècnics que presenten petits paràmetres i resultats que són agafats de referència on posteriorment es contrastaran amb els resultats obtinguts del present projecte.

Per tant, es centra en dissenyar/modelitzar els tres punts forts del treball: la simulació en estat estacionari, l'anàlisi ambiental i l'anàlisi tecnoeconòmica. Per a ell s'ha fet ús d'Aspen Plus, SimaPro i Aspen Process Economic Analyzer, respectivament.

Com bé se sap, la validació de qualsevol mètode determina la precisió i la credibilitat que té, però en el present projecte, aquest objectiu queda fora de l'abast, a causa de la inexistència d'una metodologia de validació del model.

4. Estudi del termoplàstic: Polietilè

4.1. Propietats físiques, químiques i mecàniques

El polietilè de baixa densitat (LDPE), inicialment s'anomenà polietilè d'alta pressió, és un polímer ramificat que presenta extensions de cadenes en diversos punts de ramificació, espaiats irregularment al llarg de la cadena principal del polímer. El número de ramificacions en el polietilè no lineal, pot variar entre 1 per cada 20 grups de metilè fins a 1 per cada 100 de dits grups. Dites ramificacions incrementen el volum i la densitat del polímer.

A l'actualitat s'han desenvolupat processos a baixa pressió pels quals es produeixen polietilè de baixa densitat (LLDPE). El LLDPE és pràcticament lineal, però encara així presenta alguna que altre ramificació. Aquesta linealitat proporciona resistència, mentre que les ramificacions presenten tenacitat.

Tant els polímers lineals com els ramificats s'engloben dins el mateix grup, els termoplàstics. A diferència, els polímers amb enllaços creuats tridimensionals o de xarxa, s'engloben dins el grup de termostables.

Els polímers sòlids es poden distingir en polímers amorfs i polímers semi - cristal·lins. En el cas del polietilè de baixa densitat, és un material que presenta una estructura semi cristal·lina – cristal·lina. Aquest fet es dona gràcies a que dit material, a temperatura ambient, es presenta en estat sòlid degut que la seva temperatura de fusió és de 141,85 °C (415 K) i a la seva temperatura de transició vítria (T_g) la qual presenta certa dificultat alhora de determinar-la ja que és bastant inferior a la temperatura ambient i el fet que coexisteixin dues fases dificulta el càlcul.

Els polímers amorfs es presenten en estat vitri (amb enllaços creuats entre les cadenes de la unitat repetitiva) o en estat gomós. L'estat morfològic més comú entre els polímers és la bobina a l'atzar, la qual consta d'una estructura totalment irregular gràcies a la conformació del polímer pel fet que les molècules semi cristal·lines presenten una alta viscositat entre elles, però a la que es baixa ràpidament la temperatura cristal·litzen. La següent figura presenta un model "simple" de l'estructura d'una micel·la polimèrica:



Figura 3 Model morfològic d'una micel·la

Segon el model morfològic presentat anteriorment, es pot descriure les propietats (parcialment) dels polímers cristal·lins degut a la coexistència de les dues morfologies, regions amorfes amb petits cristalls. Aquest fet fa que les distàncies estiguin totalment ordenades dins de l'estructura cristal·lina del polímer i pugui haver-hi cristalls perfectament definits.

Conjuntament amb els cristalls de polímer, coexisteix la fase amorfa, on dita fase presenta un desordre dels segments de polímer.

En polímers semi – cristal·lins es presenta un model on la regió cristal·lina pertorba la regió amorfa i dificulta la mobilitat d'aquesta. Aquest model també ve donat en els farcits de cautxú on la mobilitat de les partícules de carboni queda restringida en la fase gomosa del polímer.

Un ampli ventall de polímers sòlids cristal·lins presenten agregats del material polimèric cristal·lí de forma esfèrica anomenats esferulites. Les característiques que presenten aquests agregats només es pot veure en dimensions microscòpiques sota un microscopi de polarització.

El nivell de cristal·linitat es baix degut a les n ramificacions que presenta el polímer.

El polietilè de baixa densitat ramificat (LDPE) depèn del pes molecular, el grau de ramificació, la distribució de pesos moleculars i un seguit de propietats que el fan característic aquest termoplàstic.

Presentarà certa tenacitat gràcies al grau de ramificació que presenti dit polímer, en un rang de temperatures. A més a més presenta unes propietats elèctriques excel·lents.

També se'n sap que té una bona transparència en pel·lícules fines, químicament inertes. Resisteix a àcids i bases i envelleix amb l'acció de la llum i oxigen. Com bé el seu nom indica, presenta una baixa densitat en comparació al polietilè d'alta densitat (HDPE).

Presenta a part, un bon mòdul de resiliència (energia de deformació que pot ser recuperada d'un cos deformat quan cessa l'esforç que causa la deformació). Així també presenta una bona resistència a la humitat.

Per a fer més gràfica tota la informació sobre les propietats físiques i químiques del polietilè de baixa densitat, es procedeix a la creació de la següent taula:

Taula 1 Propietats Elèctriques

| | |
|--|-------------|
| Constant Dielèctrica a 1MHz | 2,2 - 2,35 |
| Factor de Dissipació a 1 MHz | 1-10 10-4 |
| Resistència Dielèctrica (kV/mm) | 27 |
| Resistivitat de Volum (Ohm-cm) | 1015 - 1018 |
| Resistivitat Superficial (Ohm/sq) | 1013 |

Taula 2 Propietats Físiques

| | |
|---|------------|
| Absorció d'aigua - en 24 hores (%) | <0,015 |
| Densitat (g/cm³) | 0,92 |
| Índex d'oxigen límit (%) | 17 |
| Índex Refractiu | 1,51 |
| Inflamabilitat | HB |
| Resistència a la radiació | Acceptable |
| Resistència a UV | Dolenta |

Taula 3 Propietats Mecàniques

| | |
|---|----------------|
| Allargament a la ruptura (%) | 400 |
| Duresa - Rockwell | D41-46 - Shore |
| Mòdul de tracció (GPa) | 0,1-0,3 |
| Resistència a la tracció (MPa) | may-25 |
| Resistència a l'Impacte Izod (J/m) | >1000 |

Taula 4 Propietats Químiques

| | |
|--|-----------|
| Calor específic (J/Kg·K) | 1900-2300 |
| Coeficient d'expansió tèrmica ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹) | 100-200 |
| Conductivitat tèrmica a 23°C (W/m·K) | 0,33 |
| Temperatura de deflecció en calent a 0.45MPa (C) | 50 |
| Temperatura de deflecció en calent a 1.8MPa (C) | 35 |

Taula 5 Resistència Química

| | |
|-------------------|-------------------|
| Àcids concentrats | Bona - Acceptable |
| Àcids diluïts | Bona |
| Alcalins | Bona |
| Alcohols | Bona |
| Cetones | Bona - Acceptable |

Taula 6 Permeabilitats pel·lícula

| | |
|---|-----|
| Permeabilitat a l'aigua a 25°C ($\cdot 10^{-13}$ cm ³ , cm/cm ² · s · Pa) | 70 |
| Permeabilitat a l'aigua a 38°C ($\cdot 10^{-13}$ cm ³ , cm/cm ² · s · Pa) | 120 |
| Permeabilitat del diòxid de carboni a 25°C ($\cdot 10^{-13}$ cm ³ , cm/cm ² · s · Pa) | 10 |
| Permeabilitat a l'hidrogen a 25°C ($\cdot 10^{-13}$ cm ³ , cm/cm ² · s · Pa) | 8 |
| Permeabilitat al nitrogen a 25°C ($\cdot 10^{-13}$ cm ³ , cm/cm ² · s · Pa) | 0,7 |
| Permeabilitat a l'oxigen a 25°C ($\cdot 10^{-13}$ cm ³ , cm/cm ² · s · Pa) | 2 |

4.2. Indústria del PE

4.2.1. Mecanisme de polimerització

La polimerització és el procés químic d'obtenció de polímers a partir de les unitats funcionals més petites (els reactius, en aquest cas, monòmers) els quals es van agrupant i van formant un compost de major pes molecular el qual pot ser lineal o ramificat.

Per obtenir el LDPE, hi ha diverses maneres d'obtenir-lo. La primera és, mitjançant el creixement per etapes, on aquest mecanisme de polimerització inclou la polimerització per radicals lliures, la qual s'estudiarà en part al següent apartat de *Síntesis*. L'altre mecanisme a optar és el mecanisme de creixement en cadena.

Per tant, els mecanismes de polimerització es resumeixen en els tres tipus següents:

- Mecanisme d'addició – condensació
- Mecanisme de creixement en cadena – creixement en etapes
- Mecanisme per radicals lliures

El mecanisme de polimerització del polietilè es dona a partir de la polimerització per radicals lliures. És una reacció de les més comunes per a l'obtenció de polímers, la qual consta a partir de la síntesis de monòmers vinílics (petites molècules amb enllaç doble entre carbonis). Entre tots els polímers que es poden obtenir a partir d'aquest tipus de polimerització, trobem per exemple, el poliestirè, el polimetacrilat de metil, el poliacetat de metil i el més comú, el polietilè ramificat.

Per altra banda, la polimerització per radicals lliures, és el procés més utilitzat des del punt de vista comercial, ja que permet obtenir tot tipus de productes quotidians que s'usen avui en dia.

Dita polimerització consta d'una reacció ràpida la qual es desglossa en tres etapes: iniciació, propagació i finalització.

Ahora d'activar el doble enllaç carboni – carboni no només es pot fer a partir de l'addició de certes molècules que actuen com a iniciadors químics (és a dir, que la molècula generi radicals en condicions suaus, a temperatures “petites” amb llum ultraviolada) sinó que també es pot activar mitjançant l'acció de calor (anomenada activació tèrmica), aquesta amb necessitat de temperatures altes o de determinats tipus de radicació (fotoquímica o radioquímica).

Per a poder realitzar la polimerització, com bé s'ha esmentat a l'inici d'aquest apartat, la presència d'uns iniciadors és molt important, ja que si aquests no hi figuren, la reacció no es podria dur a terme. Dits iniciadors poden ser de tipus orgànic o inorgànic. Com a iniciadors orgànics hi figuren i destaquen per la seva activitat, els peròxids i els diazocompostos. Aquests dos últims es caracteritzen per presentar un grau alt en radicals lliures estables (*Benzoyl Peroxide*, 2010)

Un exemple d'iniciador amb peròxids és el peròxid de benzoïl (BPO):

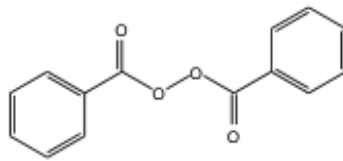
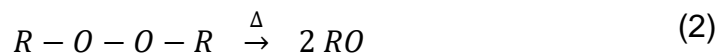


Figura 4 Estructura Molecular del Peròxid de Benzoïl
(Font: Aspen Plus)



Com a exemple de diazocompostos es presenta el 2,2 – azo – bis – isobutironitril (AIBN), el qual serà utilitzat com a segon indicador per a la reacció de polimerització:

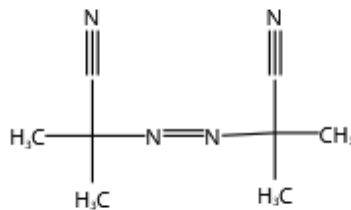


Figura 5 Estructura molecular AIBN
(Font: Aspen Plus)

4.2.2. Síntesis

La polimerització radicalària és el mètode més antic de síntesis polimèrica, on els blocs de monòmers es van adjuntant a la cadena principal del polímer format en qüestió gràcies a l'elevada acció dels radicals lliures que presenten.

Industrialment, els polímers s'obtenen gràcies a l'ús de catalitzadors químics sent aquests homogenis o heterogenis. La majoria d'ells estan basats en halurs de titani i compostos d'alquil alumini en processos tipus *slurry* o bé en fase gas.

Els processos de tipus *slurry* es basen en la utilització de catalitzadors Ziegler-Natta (Z/N) de baixa activitat per a produir la polimerització del monòmer dins un reactor tipus vessel. A més a més d'incorporar un catalitzador i un co-catalitzador presenta un dissolvent (en la majoria dels casos, heptà i hexà per a dissoldre el polímer) (Gates et al., 2002).

Un catalitzador Ziegler-Natta està format a partir d'halurs de titani i alquil d'alumini a 90°C de temperatura i una pressió aproximada d'1 MPa (aproximadament unes 0,987 atm).

En el cas del polietilè, com a termoplàstic que és (material que és deforma quant es sotmet a calor, sense recuperar la forma inicial) la seva obtenció en condicions de pressió i temperatura elevades fan que el producte que resti sigui de baixa densitat degut a les ramificacions de la polimerització radicalària.

Com bé s'ha enunciat en l'apartat anterior, el mecanisme per a la formació de polietilè és la polimerització radicalària. Dit mecanisme consta de tres fases per la qual el monòmer ha de passar. Les reaccions químiques implicades en aquest procés es mostren a continuació:

- Iniciació:

- AIBN:

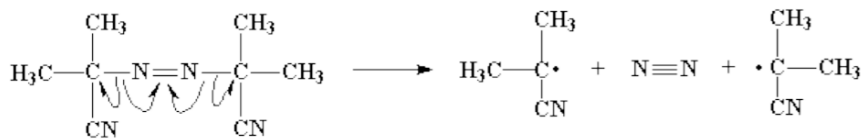


Figura 6 Iniciació del AIBN

○ Peròxid de Benzoïl:

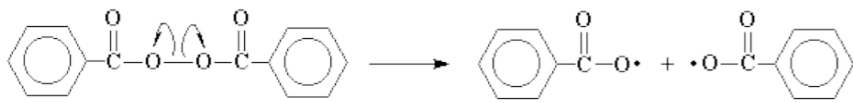


Figura 7 Iniciació (1) del Peròxid de Benzoïl



Figura 8 Iniciació (2) del Peròxid de Benzoïl

Taula 7 Propietats dels iniciadors

| Iniciador | Dissolvent | Temperatura (°C) | K _d (s ⁻¹) | E _a (kcal/mol) |
|--------------------------|------------|------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| AIBN | Benzè | 40 | 5,4 · 10 ⁻⁷ | 30,7 |
| Peròxid de Benzoïl (BPO) | Benzè | 30 | 4,8 · 10 ⁻⁸ | 27,8 |

● Propagació:

Durant el procés de propagació es requereix una alta pressió per apropar el monòmer (etilè) als radicals lliures:

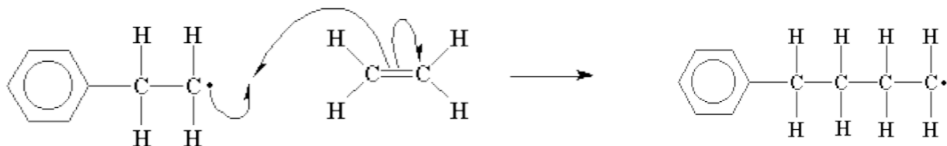


Figura 9 Radicalització en l'etapa de propagació

- Finalització:

En aquesta etapa, existeixen diverses maneres per finalitzar el procés de polimerització:

a) Acoblament:

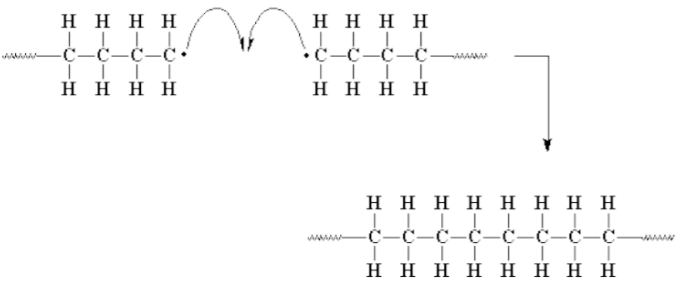


Figura 10 Acoblament de les cadenes en el procés de finalització

b) Desprotonació:

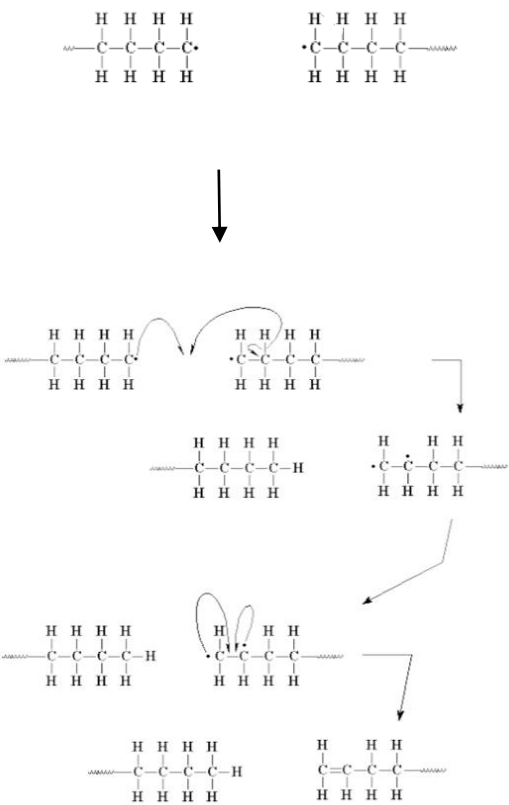


Figura 11 Desprotonació en etapa de finalització

4.2.3. Cinètica de la reacció

La velocitat de descomposició dels iniciadors majoritàriament segueix una cinètica de primer ordre i depenen del dissolvent i de la temperatura de polimerització.

La descomposició de l'iniciador es pot expressar segons les següent equacions:



$$R_d = \frac{-d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (5)$$

$$k_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

On:

Rd: velocitat de descomposició (s⁻¹)

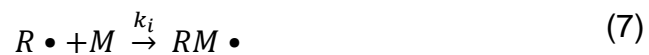
K_d: constant d'equilibri o de descomposició

A: factor pre-exponencial de l'equació d'Arrhenius

E_a: energia d'activació (J/K·mol)

R: constant universal dels gasos (atm·L/mol·K)

T: temperatura (K)



$$R_i = \frac{d[RM \bullet]}{dt} = k_i [R \bullet][M] \quad (8)$$

On:

R_i : velocitat d'iniciació (s^{-1})

M: monòmer (en el present cas, etilè)

$R\bullet$: radical lliure

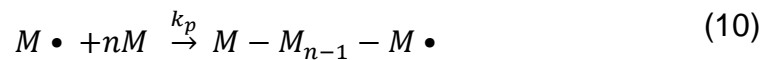
$RM\bullet$: nou radical lliure

La velocitat d'iniciació que és l'etapa que controla la velocitat del procés de polimerització de radicals lliures, es troba relacionada també amb el rendiment del procés d'obtenció dels dos radicals a partir de cada molècula d'iniciador:

$$R_i = 2 k_d f [I] \quad (9)$$

La propagació és una reacció bimolecular que es produeix mitjançant l'addició d'un nou radical lliure ($RM\bullet$) a una altra molècula del monòmer (M) i la repetició successiva d'aquesta operació (Chowlu, Reddy, & Ghoshal, 2009).

S'ha trobat experimentalment que els valors de les constants d'equilibri específiques en la propagació són aproximadament independents de la longitud de la cadena. Per tant, les constants d'equilibri específiques per a cada pas de la propagació es consideraran iguals, permeten així, que dits passos es puguin representar només amb una constants d'equilibri específica (k_p):



Per tant, la velocitat de desaparició del monòmer s'expressa segons la següent equació:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M\bullet][M] + k_i [R\bullet][M] \quad (11)$$

Quan es tracta de cadenes llargues de polímer, l'expressió anterior es pot reescriure de la següent forma:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M\bullet] \quad (12)$$

A diferència d'altres tipus de polimerització, el procés de finalització de les cadenes de radicals lliures en creixement es produeix normalment per acoblament de dos macro radicals.

El procés de finalització de la polimerització per radicals lliures també es pot produir per desproporció. Aquest procés de finalització inclou la transferència d'un àtom d'hidrogen de l'extrem d'una cadena al radical lliure de l'extrem d'una altre cadena en creixement, quedant un d'ells "mort" amb un extrem de la cadena insaturat (Sharma & Ghoshal, 2010). D'aquesta manera es pot determinar comprovant la proporció de configuracions de cap a cap i la dels grups terminals insaturats.

$$R_t = -\frac{d[M \bullet]}{dt} = 2k_t [M \bullet][M \bullet] = 2k_t [M \bullet]^2 \quad (13)$$

Per tant, la cinètica del procés de finalització ve donada per:

$$R_{td} = 2 k_{td} [M \bullet]^2 \quad (14)$$

$$\vartheta = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_{td}} = \frac{k_p[M][M \bullet]}{2k_{td}[M \bullet]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_{td}[M \bullet]} = \overline{DP} = k''' \frac{[M]}{[M \bullet]} \quad (15)$$

On:

\overline{DP} : desproporció

v: velocitat de desproporció

Per tant, si es deriva l'expressió (13), obtenim la concentració del monòmer en funció del temps:

$$\frac{d[M \bullet]}{dt} = k_i[R \bullet][M] - 2k_i[M \bullet]^2 \quad (16)$$

$$\frac{d[M \bullet]}{dt} = (\text{radicals del monòmer produït}) - (\text{radical del monòmer gastat}) \quad (17)$$

4.2.4. Reacció de Despolimerització

La despolimerització és el procés químic pel qual els enllaços de la molècula (polímer) es separen de la cadena polimèrica gràcies a reaccions químiques de separació dels enllaços químics de la macromolècula.

En l'actualitat podem trobar diferents tipus de mecanisme de despolimerització, pel quals, els polímers són susceptibles a sofrir canvis en les seves propietats físiques i químiques. Aquestes transformacions poden ser de tipus físic, on per exemple en el procés de fusió la temperatura n'és el causant. De tipus químic afecten directament a l'estructura molecular del polímer ocasionant canvis físics com poden ser canvis de color, de resistència, de flexibilitat, etc. A continuació es presenten els diferents tipus de degradacions dels polímers:

- Degradació a l'atzar: les cadenes polimèriques són retallades de manera aleatòria, independentment de la seva grandària o del grau de polimerització. Si el procés es dona en un enllaç de les unitats constitucionals repetitives (*ucr*), aleshores el procés de degradació és torna irreversible. Per altra banda, si la ruptura es dona en un enllaç que uneix les *ucr*, això genera grups funcionals similars als grups terminals de les cadenes inicials, on aquest procés pot ser reversible en determinades condicions. Fent referència a aquest últim cas, podríem parlar de despolimerització en etapes (Kunwar, Moser, Chandrasekaran, Rajagopalan, & Sharma, 2016).
- Degradació en els extrems: en aquest cas, de nou s'opta per dues possibilitats: en primer lloc es pot parlar de despolimerització en cadena quan la ruptura es dona en l'enllaç que uneix la *ucr* terminal amb la resta de cadena polimèrica, regenerant-se així el monòmer de partida. Un exemple clar d'aquest tipus de degradació és la degradació tèrmica a baixes temperatures.

En segon lloc, es pot parlar de degradació del polímer si la ruptura es dona en un enllaç dins de la *ucr* terminal, generant així, espècies químiques diferents al monòmer de partida.

- Degradació en el punt mig: en aquest tipus de degradació, a diferent de les presentades anteriorment, la ruptura es dona de manera no aleatòria, és a dir, es dona aproximadament en el centre de la molècula (punt mig), obtenint-se així, fraccions de polímer amb distribucions de pesos moleculars ben definits. Un exemple clar n'és la degradació per ultrasons.

- Degradació en punts específics: les cadenes macromoleculars d'alguns polímers poden presentar una major labilitat química degut a alguns factors intrínsecs de les cadenes i de les condicions de reacció. El que es coneix com addició cap – cap en polímers, resulta ser energèticament menys afavorida que la unió cap – cua, on generalment s'observa una fracció d'aquestes en el material obtingut, la qual augmenta amb la seva temperatura de síntesis. La unió cap – cap es de forma totalment aleatòria dins les cadenes, però la degradació del polímer amb agents químics on l'aleatorietat dependrà de la distribució de les unions dins les cadenes.

Dins de la despolimerització, és important el terme de la distribució de pesos moleculars (DPM) dins la cadena polimèrica (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009). Per això, primerament s'ha de calcular el grau de polimerització:

$$x = 20 \rightarrow RO - (CH_2 - CH_2)_{20} - OR \quad (18)$$

Conseqüentment s'ha de determinar la massa molecular mitjana en número (M_n) i la massa molecular mitjana en pes (M_w) de la següent manera:

$$M_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} n_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} = \frac{n_1 \cdot M_1}{\sum n_x} + \frac{n_2 \cdot M_2}{\sum n_x} + \dots = \sum_{x=1}^{\infty} \left(\frac{n_x}{N} \right) \cdot M_x \quad (19)$$

Amb la conseqüent despolimerització, es vol aconseguir, a partir del polímer, en el nostre cas, polietilè, el monòmer o unitat funcional. El monòmer d'etilè pot ser reaprofitat amb altres fins per a la producció d'altres materials i conjuntament amb els productes que en resulten de la despolimerització realitzar un aprofitament energètic.

Per a poder realitzar aquest procés de despolimerització, més endavant, en l'apartat *Justificació de la tipologia de reactor* es detallarà el mètode utilitzat en el simulador Aspen Plus a partir del procés de piròlisi en un reactor RGibbs i RStoic.

4.3. Producció

A dia d'avui, s'ha arribat a assolir una xifra de 335 milions de tones produïdes envers al plàstic. Aquesta xifra es va assolir l'any 2016, però descomptant la gran quantitat de fibres sintètiques que s'utilitzen a la roba, cordes i altres productes, on de forma conjunta assoliren 61 tones de més.

A gran escala, s'estima que per l'any següent, el 2025, la xifra superi els 600 milions de tones anuals, on es comptabilitza que aquest valor ha augmentat un 900% des de l'any 1980 (PlasticsEurope, 2017). Per tals valors, l'única cosa que es pot fer es frenar la producció de plàstic, alhora de que es porti a terme una bona gestió de residus a nivell mundial. Cadascú, des de la seva aportació i punt de vista, hauria d'emfatitzar amb el planeta el qual l'esser humà l'està destruint en tant sols uns quants anys des de la seva creació.

Fora bo potenciar els mecanismes de reciclatge des d'un punt de vista legislatiu, ja que a hores d'ara hi ha mesures de control, però no d'acció com n'hi hauria d'haver. Per tant, costarà molt aturar la immensa producció de plàstics arreu del món fins a uns nivells “*standards*”.

Les finalitats que presenta el polietilè són diverses, però la més antiga és fabricar recobriments aïllants per a cablejat telefònic i telegràfic subaquàtic, ja que durant la Segona Guerra Mundial va servir per aïllar l'equip radar terrestre i aeri, una utilitat anàloga al tefló.

En l'actualitat, se li dona una gran varietat d'aplicacions ja que aquest presenta unes bones propietats mecàniques, on dins d'aquestes les que ressalten més són la gran resistència a l'impacte i al desgast. Les aplicacions de major importància d'aquest polímer són les següents:

- Bosses i elements de publicitat: gran utilització a nivell mundial ja que la majoria de bosses comercials que es venen en supermercats, botigues, etc., són de polietilè de baixa densitat. També cal destacar els cartells publicitaris.
- Tubs, mànegues i conductes: les canonades de polietilè estan fabricades amb negre de carbó, el qual és un element que protegeix de la radiació ultraviolada. A diferència, les canonades de polietilè en condicions alimentàries, estan fabricades sota les normes UNE 53231; 53133 i 53367, les quals fan referència al nucli de poliuretà de matalassos, a les mesures de les canalitzacions de polietilè i als sistemes de canalització en materials plàstics per a la conducció d'aigua en el micro-reg. Les canonades de polietilè poden treballar tant amb aigües residuals com potables.

- Aïllament del cablejat: la gran majoria del cablejat elèctric utilitzat arreu del món es recobreixen amb un aïllament plàstic que a la vegada que protegeixen l'interior actuen contra la corrosió i factors externs (temperatura, humitat...).
- Recobriment de pel·lícula: les pel·lícules de LDPE s'utilitzen com a recobriment de síquies³ i canals d'agricultura, per a l'envasat automàtic d'aliments i productes industrials (llet, aigua, plàstics...).
- Altres elements: en aquesta categoria podem trobar des de peces de joguines, tapes per a envasos, envasos utilitzats en laboratoris químics i/o biològics entre d'altres. Ja que tots ells són fabricats per extrusió per a plastificar el polímer. Un altre ús divers és la de fabricació de bolquers d'un sol ús.

4.4. Problemàtica associada

Fa uns quants segles (al segle XVI) l'ésser humà, en concret la cultura mesoamericana, va processar el primer cautxú natural en objectes sòlids donant lloc a diverses figures que presentaven certes utilitats. Les primeres persones en vulcanitzar⁴ el cautxú van ser Goodyear i Hancock, aquest últim a Anglaterra, per donar lloc al comerç de polímers termostables.

L'home té la necessitat de crear nous materials per poder afrontar les situacions adverses que se li deriven a partir de la globalització. Per aquest motiu, s'exigeixen mitjans per a seguir endavant, i un d'ells és la creació dels plàstics a partir dels quals avui en dia en consumim a raó de milions de tones arreu del món. Exactament, la xifra esdevé en l'any 2016 de tres-cents trenta cinc milions de tones produïdes, un valor que dona esgarrafances.

La gran quantitat de plàstic a tot el món fa que les polítiques ambientals de tots els països hagin d'actuar amb mà dura envers aquesta producció per tal de reduir el nombre i alhora gestionar el seu reciclatge, ja que la majoria d'aquest plàstic presenta un sol ús normalment, cosa que no afavoreix a ningú. La conseqüència de la grandiosa producció d'aquest material es veu reflectida en el medi ambient, tant en la fauna com la flora.

³ Síquies: excavació estreta i llarga que té la finalitat de conduir l'aigua dels llocs de captació fins les poblacions o camps de conreu.

⁴ Vulcanitzar: procés que transforma el cautxú natural en un de sintètic, essent aquest resistent al fred i dur, modificant les propietats en presència de sofre.

Degut aquests números, a dia d'avui, han desaparegut moltes espècies dels dos regnes, animal com vegetal. Això provoca una disminució de biodiversitat global, on l'ésser humà es veu perjudicat en tots els sentits.

Cada vegada, l'ésser humà aboca més residus en l'ecosistema marí, fins arribar al punt de que es creen en certs llocs del globus terraquí illes literalment de plàstics. Aquest és un motiu per tal de reduir dràsticament el consum de plàstics arreu del món, ja que no es pot tolerar aquesta grosseria per part de l'ésser humà, s'ha d'actuar de forma dràstica per tal de minimitzar l'impacte d'aquest residu sobre el planeta.

4.5. Reciclatge i alternatives

El reciclatge del polietilè presenta una important activitat econòmica i industrial a causa de que porta associat beneficis addicionals que li donen a més a més la raó de ser el termoplàstic més reciclat en comparació a la resta. Per a ell presenta la protecció del medi ambient a través de la reducció del consum de recursos (com matèries primeres i energia) i la disminució dels impactes al sòl, aigua i aire (evitant emissions i vertiments).

Dins els corrents de residus que es generen, la fracció plàstica és la que els últims anys ha generat més residus. Per sort, el polietilè presenta un alt potencial de reciclatge.

Inicialment en el congrés internacional donat l'any 2014 a París, Identiplast, un dels majors punts d'interès fora assolir per part de tots els sector de la indústria, l'objectiu comú en que a l'any 2020 no s'enviï cap residu plàstic als abocadors. Per a ell, a dia d'avui, la tècnica que proporciona una major accessibilitat a nivell industrial per a poder reutilitzar els desfets plàstics és la tècnica de reciclatge mecànic, un procés físic on el plàstic post-consum o l'industrial (scrap) es recuperat i posteriorment es granulitza per a poder ser reutilitzat amb la mateixa finalitat o una altra.

El reciclatge mecànic està enfocat majoritàriament a la categoria dels polímers termoplàstics, ja que al presentar una estructura molecular no reticulada, permet modelar-los amb temperatura i pressió. A més a més representen el 75% del mercat dels polímers.

Els residus plàstics industrials presenten un avantatge molt gran que és aquell en que aquests no presenten tanta brutícia i impureses i alhora es troben poc degradats, cosa que fa que augmenti la viabilitat del reciclatge. Per contrapartida, els residus plàstics provinents del post-consum presenten el desavantatge que primerament s'han de separar utilitzant la recol·lecció selectiva per tipus de polímer, i posteriorment un processament de neteja. En funció del flux provinent del residu el reciclatge mecànic serà més viable o menys.

En el cas dels polímers termoplàstics provinents de la recol·lecció selectiva, han de passar una sèrie d'etapes de separació per a poder ser reciclats correctament. Les etapes més habituals són: mètode de flotació, hidro-cicló i centrifugació.

Quan es té el plàstic desitjat, es convenient adequar el residu amb l'objectiu d'obtenir un material d'alta qualitat. Per aconseguir-ho, es duen a terme dues fases: la primera, purificació, la qual s'obté a partir de la trituració i separació de partícules metàl·liques, netejat i assecat del residu. La segona, és el barrejat, consisteix en la modificació física del mateix utilitzant additius, una mescla física i extrusió (plastificació, homogeneïtzació i desgasificació).

Si es duen a terme correctament dites operacions, es pot obtenir un material molt competitiu que en ocasions pot cobrir la demanda equivalent a un polímer verge.

4.5.1. Mètodes de Pre-tractament

Les etapes a seguir com a pre-tractament del reciclatge mecànic del polietilè són les següents:

- **Trituració:** consisteix en donar al plàstic la forma i mesura adequada que sigui compatible amb els processos de transformació que s'utilitzaran posteriorment. Dita operació es du a terme mitjançant molins, talladores o altres equips similars.
- **Separació de partícules metàl·liques:** la detecció i separació d'aquest tipus de partícules que presenten els residus plàstics que posteriorment es reciclaran, és una etapa fonamental per evitar possibles perjudicis en els equips que s'utilitzen durant el procés de reciclatge. Millora la qualitat del material reciclat. Per a portar-ho a terme s'utilitzen separadors i detectors inductius de metalls.
- **Rentat:** és un procés indispensable pel reciclat de materials plàstics provinents del post-consum, ja que en molts casos presenten nombroses impureses. L'eficiència d'aquesta etapa es crucial per la qualitat final del material reciclat. Quantes més impureses presenti el material, més problemes presentarà i més parades tècniques s'hauran de fer en la següent etapa i més car sortirà econòmicament el procés. El rentat normalment és a base d'aigua, però també es poden utilitzar alguns dissolvents orgànics, sempre i quan, ho permeti el material i no el perjudiqui.

- Modificació per additius: l'addició d'additius als plàstics és bastant comú, i necessària en segons quins casos com a objectiu de millorar les seves propietats i la seva processabilitat. Un exemple d'addició d'additius és en la fabricació de canonades a partir de plàstics procedents de films d'embalatge, ja que es requereix l'addició d'antioxidants, càrregues minerals i modificadors d'impacte.

4.5.2. Etapes del procés de reciclatge

Les plantes de reciclatge de plàstics, en concret les de polietilè d'alta densitat (HDPE) i polietilè de baixa densitat (LDPE) van associades, ja que aquests dos tipus de termoplàstics, si es mesclen pel seu reciclatge, afavoreixen les propietats del producte obtingut al final del procés. Per a ell, el tipus de producte format al final de la cadena de reciclatge és el grànul de plàstic, un producte amb una terminació superior el qual s'envia als transformadors per obtenir diferents productes.

A vegades el mateix equip de reciclatge d'HDPE i LDPE arriba fins al producte final que poden ser envasos tipus bidó, perfils per a fusteria plàstica, pallets, etc.

Per tant, les etapes que segueix el termoplàstic són les que es presenten a continuació:

- Alimentació: utilització de cintes transportadores i carretons els quals carreguen el materials a reciclar.
- Desembalatge: solta del fleix el qual pot ser automàtic o manual, dependrà del tipus de planta que es tracti i del material a reciclar.
- Triador i classificadora: es retiren els materials que són impropis pel reciclatge que s'està duen a terme, de forma manual sobre una cinta i en la majoria de casos està complementada per un detector automàtic de metalls i plàstics no desitjats.
- Mòlta grossa: en aquesta etapa es redueix el gruix fins a 15 mm a partir d'un molí amb fulles metàl·liques.
- Mòlta fina: es redueix el gruix fins a 8 mm també amb el mateix tipus de molí especificat anteriorment.

- Neteja: dita etapa consisteix en la neteja i centrifugat, on la neteja es dona a partir d'aigua de safareigs o bats de rentat que a la sortida d'aquests porten incorporats una centrífuga, depenent del nivell de brutícia que porti associat el material. En dita etapa també s'aconsegueix separar el termoplàstic en front d'altres materials més densos que l'aigua, com pot ser pedres, metalls, altres plàstics (PET, PVC, PS, etc.). La neteja també es pot complementar amb un rentat químic, utilitzant aigua entre 50-70 °C a la qual se li afegeixen productes químics com sosa (NaCl) que posteriorment s'eliminen amb un bon esbandit.
- El centrifugat s'utilitza per eliminar l'aigua del rentat, on posteriorment es fa una inspecció manual de contaminants. Aquesta etapa també pot ser substituïda per una d'automàtica, la qual es realitza amb espectroscopis, separadors magnètics i imants, entre d'altres.
- Emmagatzematge: el material "net" s'emmagatzema en una sitja, un dipòsit de forma prismàtica o cilíndrica normalment d'acer o ciment armat d'uns quants metres d'alçada i d'amplada.

En el cas del LDPE l'etapa de mòlta, també es pot substituir per una etapa anomenada guillotinat, la qual consisteix en aglomerar el material en equips densificadors, que augmenten la densitat aparent del material el qual està compactat (Achilias, Roupakias, Megalokonomos, Lappas, & Antonakou, 2007).

Si la planta de reciclatge processa les escames de plàstic fins a obtenir gransa, s'han d'afegir les següents operacions:

- Assecat de les escames: condicionament del material mitjançant aire calent per a disminuir la humitat que presenta abans de ser processat.
- Compounding: barreja de diferents materials plàstics de diferents graus, addició d'additius o introducció de càrregues minerals amb la finalitat d'obtenir determinades propietats al producte final.
- Extrusió i granulació: utilització d'una extrusora de tipus tallarina i seguidament pel·letitzat amb una extrusora de tall de cap.
- Emmagatzematge final: utilització d'una sitja o en cas contrari, emmagatzematge amb bosses de 25kg.

4.5.3. Alternatives al reciclatge

Les limitades fonts i recursos de combustibles fòssils ens porten a adoptar una visió cap a un món on no existeixin dits combustibles. Per aquest motiu s'ha d'enfocar una sostenibilitat energètica a partir d'energies renovables i matèries primeres també aquestes renovables. Això porta com a conseqüència que durant aquest temps que es dugui a terme la utilització de recursos renovables, aquests han de sustentar la demanda energètica i les matèries primeres.

Existeix la paradoxa entre la creixent demanda de matèria primera i l'esgotament de les fonts de recursos, l'escala del preu del petroli i el gas, l'increment de les emissions de CO₂ atmosfèric i altres problemes relacionats amb el medi ambient els quals requereix un replantejament de les pràctiques de consum de l'ésser humà.

Dites circumstàncies forcen a desenvolupar noves tecnologies i aprofitar les fonts renovables que es tenen a hores d'ara per abastir i suplir els combustibles fòssils alhora que es preserva el medi ambient, el qual està sent destruït gràcies aquests últims amb la contribució de l'ésser humà.

Per altra banda, els materials que es desenvolupin i estiguin destinats a suplir als derivats de les fonts fòssils de carboni hauran de presentar l'assequibilitat tant en costos com propietats desitjades, alhora de ser competitius també.

Una alternativa que presenta un gran potencial de reciclatge és el reciclatge químic. Aquest mètode és exclusiu per a polímers. Es fonamenta en un procés de descomposició de polímers per obtenir monòmers (unitats funcionals d'aquest) amb la finalitat de produir nous materials amb les característiques idèntiques als inicials. Això fa del reciclatge químic un procés d'optimització de recursos naturals i alhora maximitzar la valorització del material. No és ni de bon tros una solució al reciclatge global de plàstics, però sí que és una via alternativa al reciclatge mecànic. Els requisits per portar a terme el reciclatge químic són els següents:

- Termoplàstic ben net
- Que siguin de composició homogènia
- Exempt d'impureses

El reciclatge químic es pot donar de diverses formes:

a) Despolimerització tèrmica:

- Piròlisi: es porta a terme a partir de reaccions a una temperatura superior a 450°C i elevats temps de residència, ja que és indispensable aportar el calor necessari per a desfer els enllaços carboni-carboni. A més a més es formen radicals a partir de reaccions secundàries.

Això permet obtenir el monòmer d'etilè però per contrapartida també s'obtenen subproductes derivats de la reacció de piròlisi i alguns amb baix rendiment. Per augmentar el rendiment és té la possibilitat d'afegir catalitzadors. Si no s'apliquen aquestes condicions els productes que s'obtenen són de tipus petroquímic com parafines o gasos de síntesis.

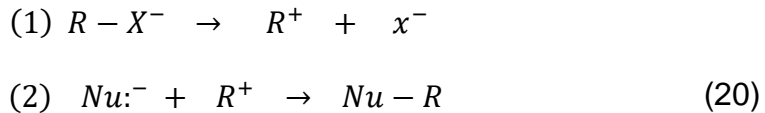
- Hidrogenació: aquest tipus de fraccionament implica un tractament tèrmic del residu plàstic en presència d'hidrogen. Normalment és du a terme en el rang de temperatures entre 400-500 °C i pressions entre 10-100 kPa.

Aquest procés dona lloc a la formació de productes altament saturats que poden utilitzar-se directament com a combustibles o matèria primera en refineries. Permet la barreja de plàstics i l'obtenció d'hidrocarburs

- Craqueig tèrmic: en aquesta etapa es dona el trencament de cadenes del polímer a partir de calor i essent aquest una reacció anaeròbica. Com a producte de la reacció donada s'obté una mescla d'hidrocarburs sempre i quan la reacció es doni en un rang de temperatura entre 500 – 800 °C.

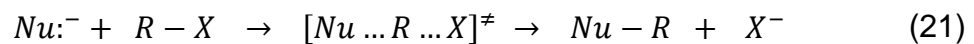
b) Solvòlisis:

Procés pel qual un enllaç o més d'un compost es trenquen a causa de l'acció d'algun dissolvent. El tipus de reacció que es dona és la de substitució nucleòfila on el nucleòfil (espècie que reacció cedint dos electrons lliures a altres espècies a partir d'un enllaç de tipus covalent), es substituït per un grup *sortint* en un àtom saturat (Gomez, 2011).



En el par d'equacions anteriors es dona lloc la formació del carbocatió, que és l'etapa que s'anomena S_N1 , substitució nucleòfila u.

Seguidament el nucleòfil abans d'arribar a la segona substitució passa per un estat de transició on adquireix una càrrega neutre per poder assolir la segona substitució:



En la segona reacció, (20), no és possible ja que es parla d'un carboni saturat, a causa de que la capa d'electrons està completa i primerament s'ha d'haver trencat l'enllaç per formar-se un de nou.

La primera i la tercera són propenses a tenir els carbonis saturats.

La solvòlisis és un tipus de reacció que deriva de les reaccions anteriorment vistes i és de tipus substitució nucleòfila unimolecular, una reacció que presenta ordre u i es dona es dues etapes: ionització per electrons accelerats i addició.

$$r = k [R - X] \tag{22}$$

- Ionització per electrons accelerats: s'utilitza aquest post-tractament degut a la formació de productes químics que apareixen a l'etapa anterior amb la finalitat de poder alliberar-los del corrent desitjat. El present tractament és un dels més accentuats per tal d'esterilitzar a nivell industrial qualsevol flux de corrent, ja que aquest presenta elevada efectivitat, seguretat i absència total en quant a impacte mediambiental.

El flux d'electrons els quals són accelerats tenen la capacitat de poder desinfectar gràcies a la alta velocitat que se li dona als electrons i amb l'ajuda de la càrrega que presenten poden eliminar moltes substàncies no desitjades.

- Addició: addició de productes químics al corrent de sortida per tal de netejar-lo i poder obtenir el profit d'aquest alhora de subministrar-ho o derivar-ho a altres plantes o comerços.

A fi i efecte que aquest presenti una composició homogènia se l'hi ha d'eliminar les impureses que pugui presentar com restes de metalls pesants, altres plàstics, etc. A més a més després d'aquesta etapa, s'aplica un bon esbandit amb aigua per a eliminar els productes addicionats els quals poden ser perjudicials per l'ésser humà en el seu consum posterior.

5. Mètode

5.1. Simulació

Els programes de simulació, s'han convertit en una eina indispensable per a poder dissenyar i modelar tot tipus de processos químics majoritàriament en l'àmbit de la indústria. Presenten la capacitat d'integrar una base de dades termodinàmiques amb la finalitat de poder determinar les propietats fisicoquímiques del compostos a escollir o dels processos a dissenyar en front de les possibles condicions d'operació.

Després de tenir el model matemàtic que hi ha en el procés de piròlisi (reactor, *heaters*, *coolers* i tren de columnes de destil·lació) es pot començar a utilitzar-se per a predir o simular el comportament d'aquest sistema. Quan es necessita treballar amb diagrames de flux bastant complets, com n'és el cas, el qual involucren una gran quantitat d'equacions i variables, és preferible treballar amb eines de simulació que avaluin el rendiment del procés en diferents condicions d'operació en un temps raonable i a la vegada amb poc esforç.

Existeixen gran quantitat de simuladors de processos els quals operen en estat estacionari i dinàmic (Aspen Hysys, Aspen Plus, PRO/II, Petronas Icon, ChemCad, entre d'altres).

Els simuladors que treballen en règim permanent no tenen en compte la variació de les propietats en funció del temps. Entre altres *software* destaca el paquet Aspen Plus, el qual s'escull degut a la seva capacitat per poder operar amb el paquet de polímers dissenyat per l'Institut Tecnològic de Massachusetts (MIT) pel Departament d'Energia dels Estats Units amb la finalitat d'avaluar operacions de conversió d'hidrocarburs en estat estacionari.

Dit simulador, avui en dia és una eina de gran potencial per a enginyers i investigadors i està àmpliament acceptat a la indústria per a la valuació d'una gran varietat d'operacions.

Aspen Plus utilitza blocs convencionals pre-definits per a resoldre les operacions unitàries del procés (reactors, intercanviadors de calor, separadors, bombes, etc.). Per a les operacions més sofisticades, el programa utilitza el llenguatge Fortran (llenguatge de programació d'alt nivell adaptat al càlcul numèric i càlcul computacional científic amb diverses àrees d'aplicació com predicció numèrica en el temps, anàlisi d'elements finits, dinàmica de fluids computacionals, física computacional o química computacional).

5.2. LCA

El mètode LCA (per les seves sigles en anglès, *Life Cycle Assessment*) és una eina de gestió mediambiental que presenta la finalitat d'analitzar de forma objectiva, metòdica, sistemàtica i científica, l'impacte ambiental associat a un procés o producte durant el seu cicle de vida . En el present projecte s'avaluarà l'impacte produït pel procés de piròlisi del polietilè que es du a terme .

Aquest mètode presenta diferents tipologies d'anàlisi, les quals s'expliquen a continuació:

- De porta a porta (*gate to gate*): es considera únicament les activitats, és a dir, el procés productiu de l'empresa al que s'aplica.
- Del bressol a la porta (*cradle to gate*): pren com a consideració des de l'extracció i condicionament de matèries primeres fins al final del procés productiu de l'empresa.
- De la porta al cementiri (*gate to grave*): considera el procés productiu de l'empresa i s'estén fins la fase de gestió de residus que dona lloc al producte.
- Del bressol al cementiri (*cradle to grave*): aquest model de gestió ambiental estudia des del condicionat de les matèries primeres fins a la última etapa del procés de gestió de residus (reciclatge i afins).
- Del bressol al bressol (*cradle to cradle*): aquest cas considera tot el cicle de vida complet, ja que engloba des de l'adquisició de matèries primeres fins que el producte, després de quedar inutilitzat, es introduït en el mateix procés productiu o en un altre.

Per a dur a terme l'anàlisi objectivament del procés, un *software* que ajuda a obtenir dita anàlisi, és SimaPro, un programa desenvolupat per l'empresa PRé Consultants, d'origen holandès. El programa és dissenyat per a realitzar l'ACV mitjançant bases de dades d'inventaris (pròpies del programa) i bibliografies, les quals es poden anar afegint. La finalitat del *software* és avaluar l'impacte ambiental de productes (bens o serveis), processos i activitats.

Es contemplen dues opcions: la primera és establir el cicle de vida com a *cradle to gate* degut a que primerament s'ha d'obtenir la matèria primera i com a tal, es considera inclòs dins l'anàlisi del cicle de vida del producte a obtenir. La segona opció que es presenta és la aquella en que es desenvolupes el cicle de vida com a *gate to gate* considerant en aquest cas només l'activitat portada a terme (procés de piròlisi del polietilè) únicament, sense tenir en compte la procedència ni l'activitat post "fabricació". Aleshores s'escull la primera opció ja que només es contempla des de l'obtenció del polietilè fins al final del procés de revalorització.

5.3. Estat de l'art

Per arribar a desenvolupar el present projecte, s'ha fet una cerca bibliogràfica del procés de piròlisi aplicat en polímers, ja que resulta una excel·lent opció a primera vista pel tractament de revalorització del polietilè i alhora una manera òptima de reciclatge i com a procés d'obtenció de la unitat funcional d'aquest. Exactament s'ha centrat la cerca en la influència de la piròlisi en un polímer ramificat com és el LDPE.

Es tenen com a referència els articles següents (Danjaji, Nawang, Ishiaku, Ismail, & Mohd Ishak, 2002; Kannan, Al Shoaibi, & Srinivasakannan, 2014; Park, Park, Park, & Kim, 2002; Richardson & Sinnott, 2012; Sharma & Ghoshal, 2010) els quals tracten la viabilitat més eficient segons el seu punt de vista alhora de reciclar els desfets plàstics en diferents processos com son la degradació de plàstics a monòmers, la piròlisi en monòmers i olis i com últim la gasificació. Un dels processos que surt més rentable és la piròlisi de productes mixtes i elastòmers per a poder recuperar les matèries primeres en la indústria petroquímica.

En una part de l'article s'utilitza el procés d'Hamburg (Mertinkat, Kirsten, Predel, & Kaminsky, 1999), on s'estableix mitjançant un llit fluïditzat i escalfat indirectament per poder obtenir i produir els principals monòmers, hidrocarburs alifàtics o hidrocarburs aromàtics. Es presenta un procés centrat en el polimetacrilat de metil (PMMA). En aquest cas, els resultats obtinguts, presenten una despolimerització d'aquest polímer superior al 98%. Es fa la comparació amb diferents materials d'ompliment del llit fluïditzat per observar el rendiment del monòmer, però aquest, no és l'objectiu del present projecte.

S'ha escollit l'article Kaminsky (Kaminsky, Predel, & Sadiki, 2004) degut a que es presenten els principals productes resultants de la piròlisi del polietilè a una temperatura significativa, ja que el desenvolupament del projecte es fa a una de molt similar. Es d'interès també, per l'anàlisi de productes derivats del procés, ja que s'escullen com les dades experimentals de referència, per poder fer una comparació amb els resultats obtinguts en la simulació. D'altra banda, això permet realitzar un anàlisi ambiental del procés de revalorització i paral·lelament fer l'anàlisi tecnoeconòmica.

5.4. Metodologia

Vist que en cap article d'àmbit científicotècnic es descriu el procés de piròlisi del polietilè en les condicions exactes que es vol, però si que es té una breu referència, s'ha dissenyat des de zero tot el procés, per tant, en l'apartat de simulació de processos podrem parlar també de disseny de procés.

Per a aconseguir-ho, s'ha dissenyat el procés de piròlisi amb el *software* de simulació de processos Aspen Plus, el qual es presenta amb detall a l'apartat *Simulació*, on aquest permet modelar bàsicament qualsevol procés en la indústria química, independentment de la fase en que es trobin els reactius o productes i la quantitat de cadascun. Per altra banda, s'ha utilitzat el *software* *SimaPro* per a poder adquirir les dades de consum del procés en l'àmbit ambiental, ja que s'ha marcat com a objectiu la minimització de l'impacte mediambiental dels recursos a partir de la seqüència *cradle to grave* on posteriorment en l'apartat *Anàlisi del Cicle de Vida* s'explica detalladament.

Per últim, com altre objectiu primordial, s'ha desenvolupat l'anàlisi tecnoeconòmica del procés global, ja que s'ha volgut determinar la viabilitat del projecte en un horitzó a llarg termini. Tanmateix es desenvolupa un resum de càlcul per desglossar tots els moviments dels fluxos associats al projecte.

Amb l'ajuda del llibre *Chemical Engineering Design* (Towler & Sinnott, 2013) s'ha pogut extreure les taules corresponents als equips instal·lats durant el procés, on el cost de cadascun varia en funció dels paràmetres que s'assignen a cada instrument. En aquest apartat, s'ha utilitzat el *software* Microsoft Excel, amb l'ajut d'un *Add-in*, una petita extensió d'aquest per a poder importar en format *Excel* els resultats obtinguts a *Aspen Plus* de manera automàtica. Amb aquestes dades es construeix una taula de costos per a obtenir el cost total dels equips, ja que dit cost de cadascun depèn dels valors obtinguts al simulador, on posteriorment es realitza un balanç econòmic per veure la viabilitat del projecte.

6. Cas Base

6.1. Descripció del procés

El procés s'inicia amb la l'entrada de polietilè pur en el reactor de piròlisi on es dona la reacció establint els coeficients estequiòmètrics calculats per a que es doni el balanç de matèria i energia. La sortida d'aquest bloc es fa passar per diversos *coolers* i *heaters* per tal de refredar les temperatures (o augmentar-les, segons les condicions d'entrada als equips). A continuació, abans de que la mescla multicomponent arribi al tren de destil·lació, es fa passar per un compressor isentròpic per tal d'augmentar la pressió i proporcionalment la temperatura.

Una vegada s'arriba al tren de columnes de destil·lació, aquestes han d'operar de la manera més eficaç per tal de separar correctament els components que es volen obtenir. Per a ell, es dissenya la seqüència de destil·lació mitjançant el mètode de càlcul del vapor extra amb l'ajut del mètode McCabe – Thiele per al càlcul del nombre de plats d'aquestes. Una vegada es tenen els productes ja destil·lats es passa a desenvolupar l'anàlisi ambiental del procés esmentat.

Alhora de desenvolupar l'anàlisi ambiental es realitza amb l'ajut del software SimaPro, una eina computacional per al càlcul del cicle de vida d'un producte, procés, etc. Es realitza l'anàlisi del cicle de vida del procés i per a ell, es construeix un inventari d'entrades i sortides que depenen directament dels resultats de la simulació.

Per altra banda i paral·lelament a aquest dos (simulació i anàlisi ambiental) es realitza l'anàlisi tecnoeconòmica del procés, on es quantifiquen els costos dels equips que participen en el procés. Per a fer-ho, es necessita l'ajut del programa Aspen Process Economic Analyzer ja que aquest retorna totes les característiques dels equips utilitzats en la simulació en referència al dimensionat. Conjuntament amb APEA i l'ajuda de les taules del *Chemical Engineering Desing* (Towler & Sinnott, 2013) es poden calcular els costos associats als equips.

Finalment es realitza un anàlisi econòmic en un horitzó hipotètic de quinze anys per observar la viabilitat econòmica del projecte.

En la següent figura es mostra el diagrama de flux del procés:

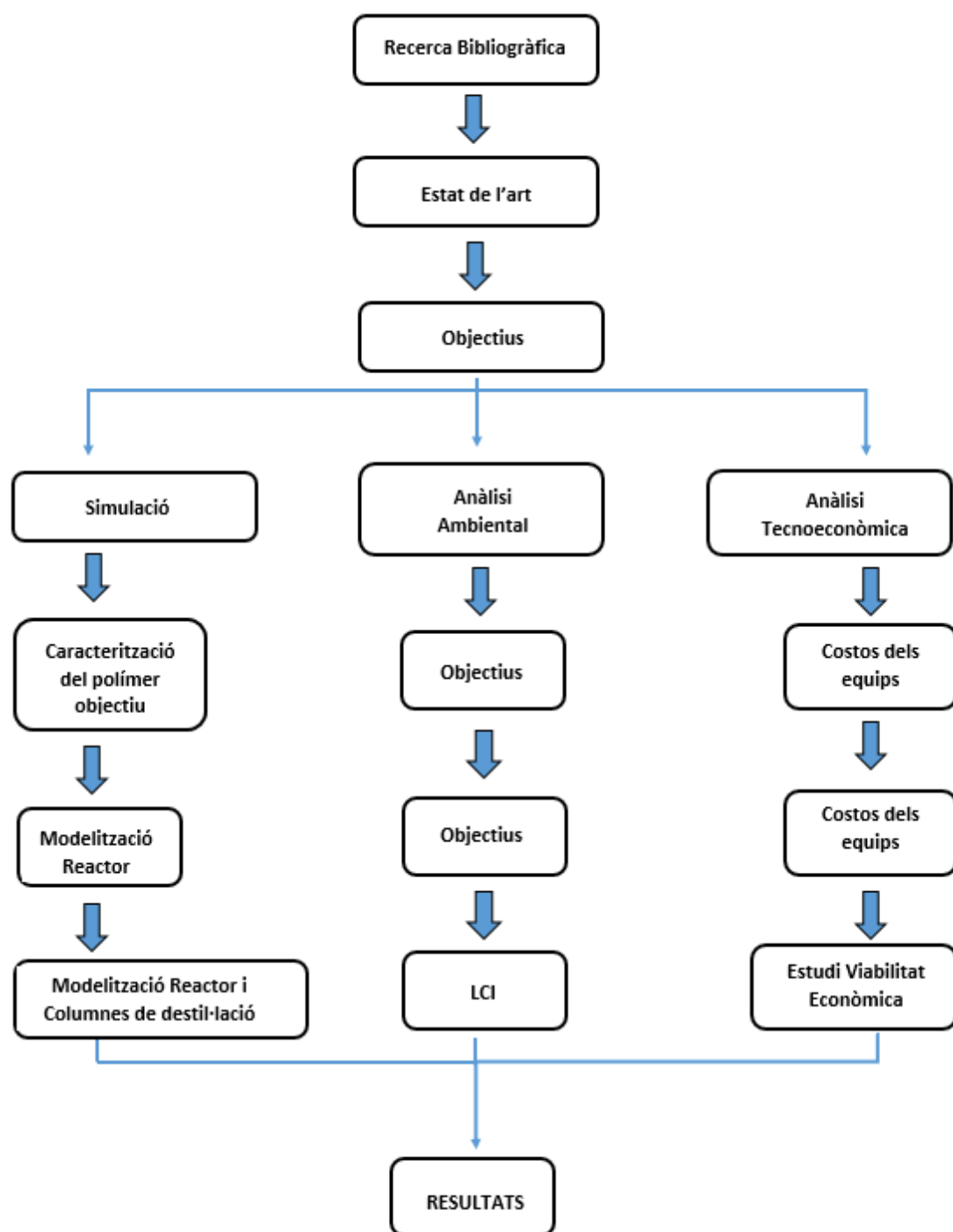


Figura 12 Diagrama de flux del procés

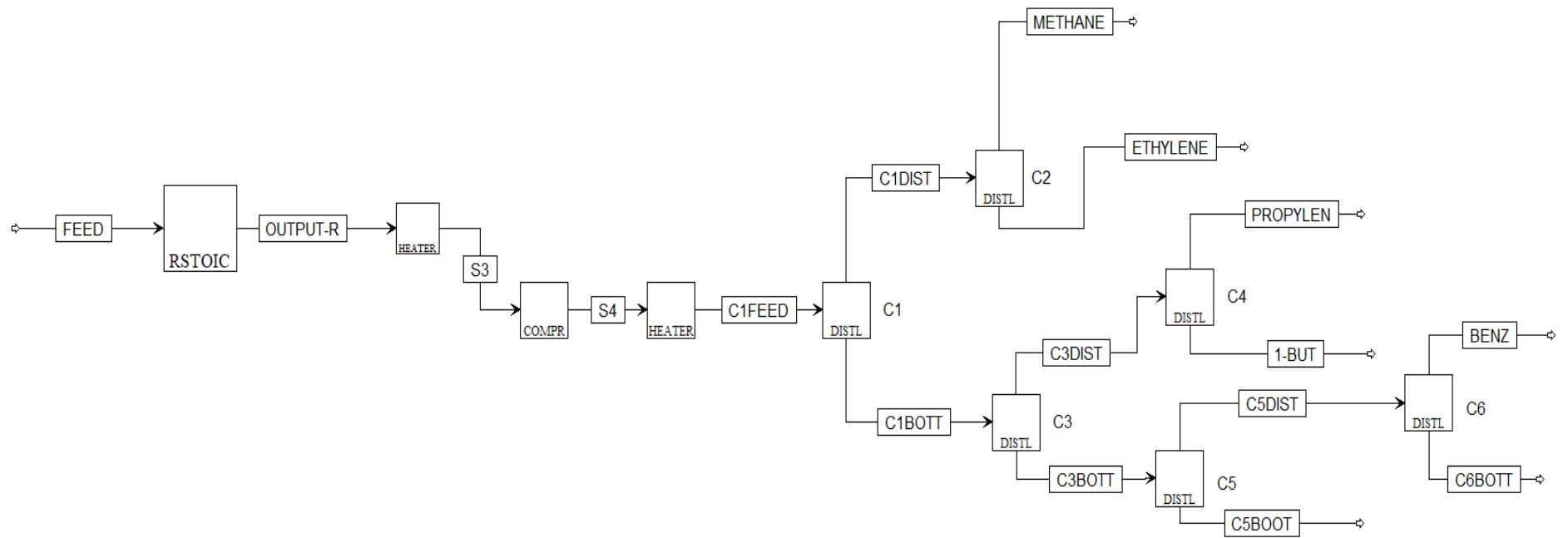


Figura 13 Diagrama de bloc del procés

6.2. Simulació

6.2.1. Hipòtesis

Per tal d'establir coherentment i correctament la simulació i la modelització del procés de piròlisi, primerament s'ha d'establir certes hipòtesis:

- Simulació en estat estacionari.
- Es defineix la conversió del reactiu com un 100% en el corrent d'entrada (polietilè pur).
- Es simplifica el model amb l'absència de l'addició de catalitzadors per a la reacció de despolimerització vista anteriorment.
- S'escull la temperatura de procés de 740°C a partir de l'article científic-tècnic (Kaminsky et al., 2004).
- Composició massica de l'article (Kaminsky et al., 2004) com a referència teòrica per a poder calcular els coeficients estequiomètrics de la reacció de piròlisi donada a l'interior del reactor.
- No es contempla a implementar la cinètica de la reacció de despolimerització ja que el simulador no ofereix una cinètica lliure.
- Alimentació de les columnes de destil·lació únicament es dona en un únic plat. Destil·lació simple.
- Dita alimentació entrarà com a líquid saturat o en el seu punt de bombolla, però es contempla l'opció de que hi hagi una vaporització total o parcial d'aquesta.
- Les columnes de destil·lació són adiabàtiques, no hi ha pèrdua de calor.
- El flux de vapor es modela de les següents formes:
 - Com flux de vapor no constant i calculat en l'equilibri líquid – vapor a cada plat de la columna.
 - Com flux de vapor constant a tots els plats.

- La fase líquida i vapor que abandonen un plat de la columna de destil·lació ho fan a la mateixa temperatura i pressió ja que estan en equilibri tèrmic.
- La pèrdua de càrrega total que es dona a la columna es distribueix linealment al llarg de tots els plats d'aquesta.

6.2.2. Graus de Llibertat

Arribat a aquest punt, abans de començar a dissenyar el model de simulació en Aspen Plus, s'ha de fer referència als graus de llibertat que presentarà el sistema per a poder modelar-lo correctament.

Els graus de llibertat faran referència al nombre total de *boundaries* que presenti el sistema.

Una *boundary* és aquell corrent on l'usuari imposa les condicions finals per poder assolir els objectius marcats, és a dir, un paràmetre d'ajuda, a vegades aquests corrents poden ser ficticis bàsicament per facilitar el balanç del sistema, ja que el número d'entrades i sortides del sistema ha de coincidir amb els graus de llibertat.

Per tant, com es pot observar en la *Figura 13* el número total d'entrades al sistema n'és una, però les de sortides en són set, aleshores, es preestableix que el número de graus de llibertat seran vuit.

6.2.2.1. Model Matemàtic d'una Columna de Destil·lació

Com s'ha indicat en l'anterior punt, en aquest apartat es presenta el model matemàtic pel qual està regit una columna de destil·lació, amb la finalitat d'entendre i detallar el funcionament d'aquests elements estructurals.

Els principals objectius d'un model matemàtic envers una columna de destil·lació són els següents: simplificar l'anàlisi i la comprensió de les dinàmiques de destil·lació, facilitar el disseny per a tècniques de control per obtenir un producte destil·lat amb una qualitat superior i rendiment del sistema i estimar variables que podrien ser bastant complexes, entre d'altres.

Actualment, el procés de separació més emprat en la indústria química és la destil·lació. L'avantatge que proporciona la destil·lació és aquell que no necessita l'addició de cap compost extern a la mescla per a que es pugui donar la separació. Existeixen dos tipus de columnes de destil·lació, les de tipus *continuous* i les de tipus *batch*.

Al tractar-se de columnes de destil·lació en continu i amb reflux amb una única alimentació, aquesta es realitza segons el corrent d'entrada, majoritàriament en forma de mescla de líquid – vapor, la qual cosa vol dir que estem en un punt on la recta de càrrega és $q < 1$ (*Operacions Bàsiques 2*, 2017), ja que es presenta tant la fracció de vapor com la de líquid, sempre menor a 1 i entre elles el sumatori ha de ser la unitat. També es dona el cas que l'entrada es faci en forma de líquid sub-refredat o vapor sobreescalfat.

Per tant, es podrà dissenyar la columna de tipus continu, ja que es tracten grans volums de matèria introduïts. La figura que es mostra a continuació és un esquema del funcionament d'aquesta.

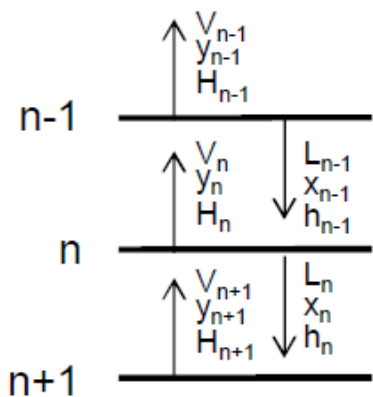


Figura 14 Balanç dels plats d'una columna de destil·lació

La figura anterior mostra la relació que hi ha entre plats a l'interior de la columna, ja que el balanç d'aquests es dona de forma diagonal, per exemple, el vapor i líquid que pugen en el plat $n+1$ estaran en equilibri amb el líquid i vapor que baixa del plat n .

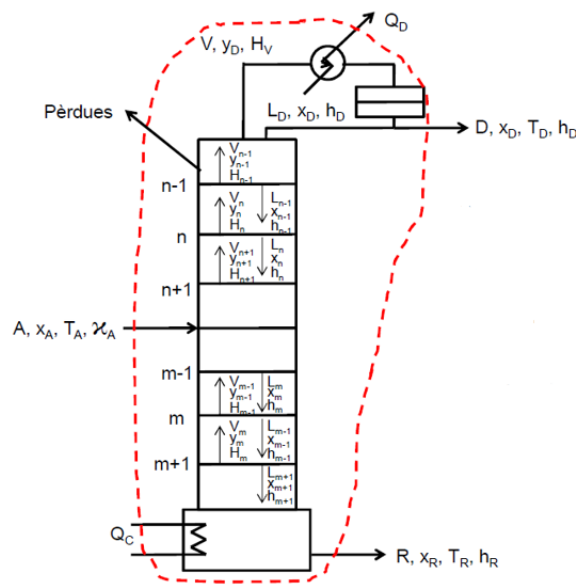


Figura 15 Volum de control d'una columna de destil·lació
Font: (*Operacions Bàsiques 2*, 2017)

El model descrit anteriorment referent a una columna de destil·lació en continu es regeix pels següents balanços generals d'energia i matèria:

----- = volum de control

- Balanç Global de Matèria:

$$\begin{aligned} A &= D + R \\ A \cdot X_A &= D \cdot X_D + R \cdot X_R \end{aligned} \quad (23)$$

- Balanç Global de Matèria:

$$\begin{aligned} A &= D + R \\ A \cdot \chi_A + Q_C &= D \cdot h_D + R \cdot h_R + Q_D + Pèrdues \end{aligned} \quad (24)$$

On:

A = cabal màssic del component d'entrada (kg/h)

D = cabal de sortida del destil·lat (kg/h)

R = cabal de sortida del residu (kg/h)

X_A = fracció molar del component A

X_R = fracció molar del residu

X_D = fracció molar del destil·lat

h_D = entalpia del destil·lat en fase líquida (kJ/mol)

h_R = entalpia del residu en fase líquida (kJ/mol)

χ_A = conversió del component d'entrada A

Q_C = calor referent al calderí (kJ/mol)

Q_D = calor referent al condensador (kJ/mol)

Pèrdues = pèrdues de calor associades a la columna (normalment un 5% de la calor total)

Al tractar-se d'una columna de destil·lació en continu i a la vegada amb un reflux, el qual també és continu, aquesta segueix un mètode de càlcul per determinar el nombre de plats teòrics de la columna. Dit mètode es coneix com el Mètode de McCabe – Thiele.

El mètode consta del càlcul matemàtic i alhora gràfic per a determinar el número de plats quan es tracta d'una mescla binària entre els components A i B.

Per tant, es fa referència al balanç del plat “n”:

$$L_{n-1} \cdot h_{n-1} + V_{n+1} \cdot H_{n+1} = L_n \cdot h_n + V_n \cdot H_n + Pèrdues + Q_{mescla} \quad (25)$$

L'equació anterior es resumeix bàsicament en que els cabals molars de líquid del plat anterior (L_{n-1}) multiplicat per la seva entalpia en estat líquid (h) i sumat al cabal molar que flueix pel plat multiplicat per la seva entalpia en estat vapor (H) que a la vegada és el calor latent del cabal de vapor, ha de ser igual al cabal molar del plat en el que s'està multiplicat aquest també per la seva entalpia en forma líquida i sumat al cabal molar de vapor per la seva entalpia més el sumatori de les pèrdues de la columna i la calor de mescla.

Aleshores s'han de descriure les següents hipòtesis per tal de simplificar els sistema i els balanços de plats:

- Bon aïllament comporta pèrdues negligibles
- Calor de mescla (Q_{mescla}) negligible (mentre siguin components similars)
- Calors sensibles negligibles ja que la variació de temperatura entre plats és petita)

$$V_{n+1} \cdot \lambda_{n+1} = V_n \cdot \lambda \quad (26)$$

λ = calor sensible (J/kg·K)

Per tant, si el calor sensible és igual en els dos components de la mescla, per cada mol de líquid que condensa es forma un mol de vapor.

Aleshores, els cabals molars en la zona d'enriquiment (caps de la columna) són iguals i constants:

$$\begin{aligned} V_{n-1} &= V_n = V \\ L_{n-1} &= L_n = L \end{aligned} \quad (27)$$

I anàlogament passa el mateix en la zona d'esgotament (cues de la columna):

$$\begin{aligned} V_{m-1} &= V_m = V \\ L_{m-1} &= L_m = L \end{aligned} \quad (28)$$

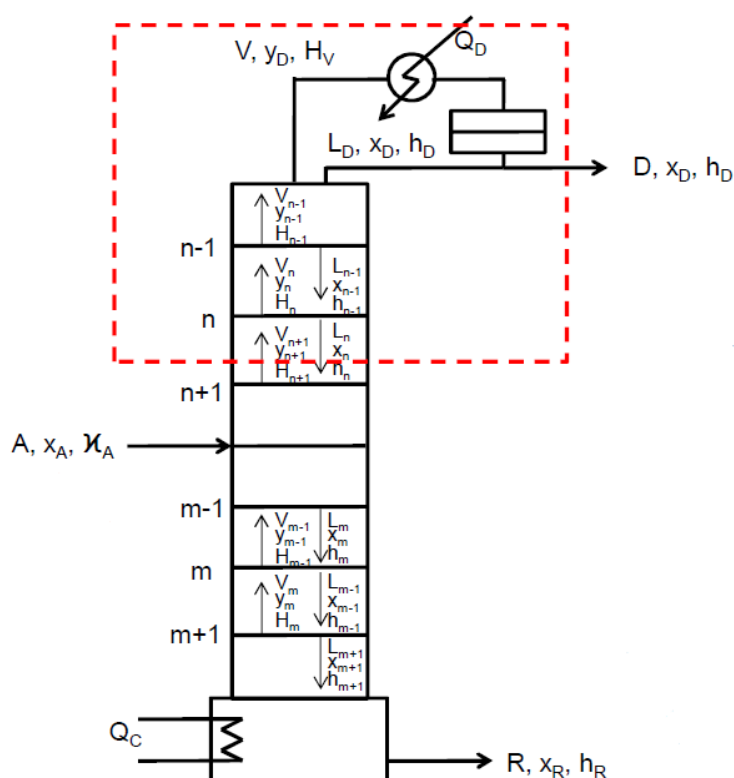


Figura 16 Volum de control de la zona d'enriquiment d'una columna de destil·lació

Pel que fa al balanç de caps de la columna:

- Balanç de Matèria:

$$V_{n+1} \cdot Y_{n+1} = L_n \cdot X_n + D \cdot X_D \quad (29)$$

Assumint les hipòtesis plantejades anteriorment i refent el balanç amb $L_n = L_D$ i $V_{n+1} = V$ coneguts, podem extreure la recta d'operació de la zona d'enriquiment:

$$V \cdot Y_{n+1} = L_D \cdot X_n + D \cdot X_D \quad (30)$$

$$Y_{n+1} = \frac{L_D}{V} \cdot X_n + \frac{D}{V} \cdot X_D \quad (31)$$

La recta d'operació, l'equació anterior, permet relacionar les composicions de líquid i vapor que entren en contacte en la zona d'enriquiment de la columna referents als plats teòrics.

X_n = composició del vapor

Y_{n+1} = composició del líquid del plat superior

L'equació (31) es pot reescriure de la següent manera per tal de simplificar la nomenclatura:

$$Y_{n+1} = \frac{r}{r+1} \cdot X_n + \frac{X_D}{r+1} \quad (32)$$

Si representem l'equació que fa referència a la recta d'operació de la zona d'enriquiment presenta la següent forma:

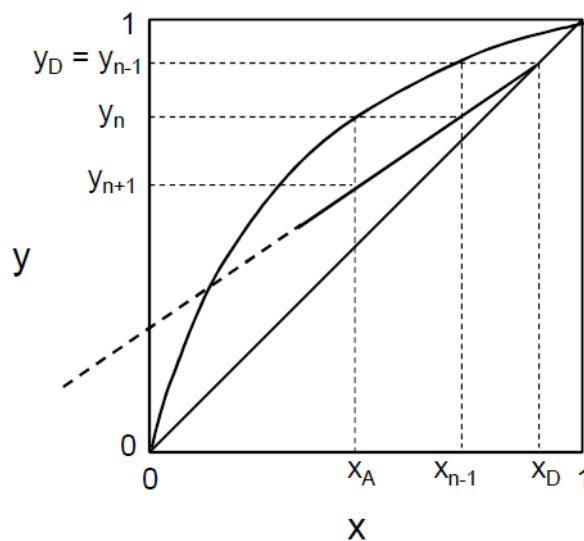


Figura 17 Recta d'operació de la zona d'enriquiment d'una columna de destil·lació

El punt de tall de la recta d'operació amb l'eix de les Y serveix per a resoldre el mètode gràficament i posteriorment obtenir els valors de tots els paràmetres presents a l'equació.

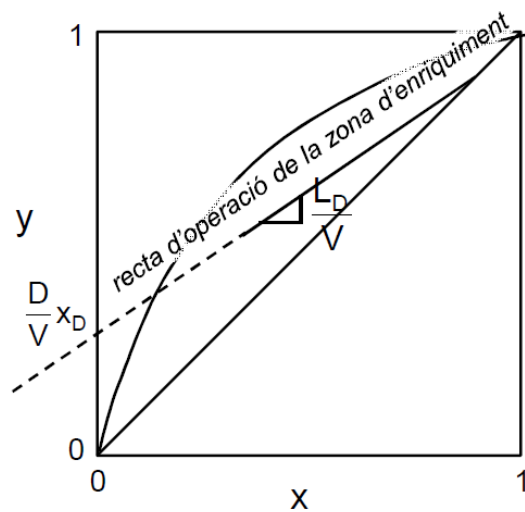


Figura 18 Mètode gràfic d'obtenció dels paràmetres de la recta d'operació de la zona d'enriquiment d'una columna de destil·lació

Anàlogament a la zona d'enriquiment, hi és present un volum de control a la zona d'esgotament de la columna, on també es pot representar amb una equació que relaciona les composicions de líquid i vapor dels equilibris entre plats:

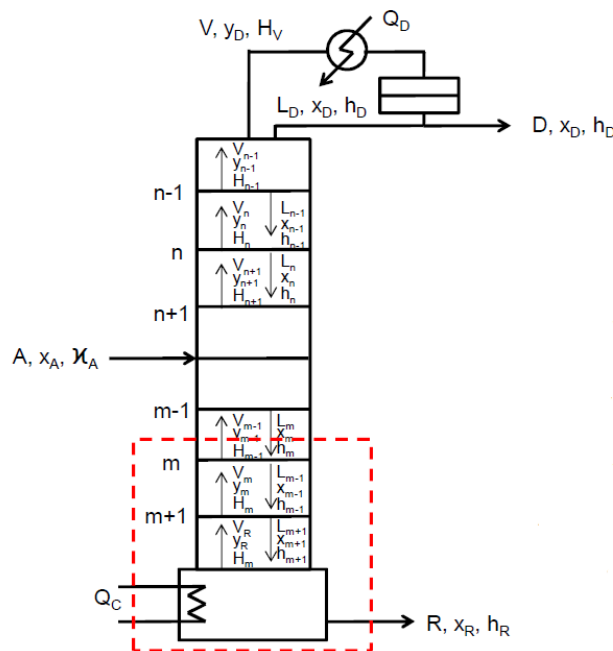


Figura 19 Volum de control de la zona d'esgotament d'una columna de destil·lació

- Balanç de matèria:

$$L_m \cdot X_m = V_{m-1} \cdot Y_{m-1} + R \cdot X_R \quad (33)$$

Establint les hipòtesis que es presenten a continuació:

$$\begin{aligned} V_{n+1} &= V_R \\ L_m &= L_R \end{aligned} \quad (34)$$

S'obté l'equació de la recta d'operació de la zona d'esgotament la qual permet relacionar les composicions de líquid i vapor que entren en contacte en l'equilibri de plats:

$$\begin{aligned} V_R \cdot Y_{m-1} &= L_R \cdot X_m - R \cdot X_R \\ Y_{m-1} &= \frac{L_R}{V_R} \cdot X_m - \frac{R}{V_R} \cdot X_R \end{aligned} \quad (35)$$

Tanmateix a la vegada que es pot calcular la recta d'operació, es pot obtenir gràficament els valors de l'equació mitjançant el mètode gràfic:

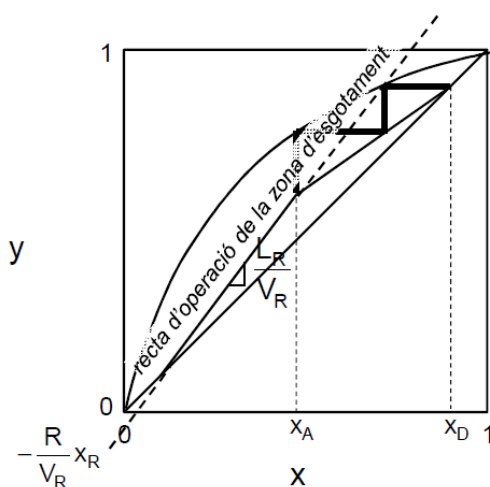


Figura 20 Mètode gràfic dels paràmetres de la recta d'operació de la zona d'esgotament d'una columna

6.2.3. Elecció del Model Termodinàmic

Per a poder contextualitzar el polímer (LDPE) sobre el simulador Aspen Plus primerament abans de definir el polímer com a tal, s'ha d'haver seleccionat el model termodinàmic per a que Aspen pugui realitzar els càlculs en funció de la llista de components i el model seleccionat.

Abans d'escollir el paquet termodinàmic, s'ha hagut de fer una cerca bibliogràfica per a recollir informació de com actuen els polímers davant dels diferents models termodinàmics, ja que es presenta un gran ventall d'aquets. Resulten com a mètodes aplicables als polímers en una simulació estàtica els paquets POLYSL i POLYNRTL. Es fa un estudi en qüestió sobre les dues possibles opcions a escollir, on es pot observar la influència de cadascun en el resultats obtinguts.

Degut a que la caracterització del polímer només es pot donar amb el paquet termodinàmic Polymer s'ha d'escollir a més a més la base del mètode. S'escull el paquet POLYMER-POLYNRTL ja que és un mètode flexible per a caracteritzar els components dels polímers, les molècules d'aquests es defineixen en termes de segments o unitats estructurals, cosa que dona un gran avantatge davant els altres mètodes. A més a més, cada component del polímer està associat a un conjunt d'atributs on aquests són rastrejats per obtenir la informació en quan a estructura molecular, composició química, mitjanes de pesos moleculars, distribució de la mida de partícules, etc.

Aquest model termodinàmic es basa en l'equació d'estat (EOS) de Soave-Redlich-Kwong conjuntament amb la Llei de Henry, però n'és una modificació de la equació d'estat de Redlich-Kwong.

Les expressions següents defineixen les equacions de Redlich-Kwong amb la llei de Henry quan es tracta d'una barreja de gasos:

$$\left(P + \frac{\alpha a}{\tilde{v}(\tilde{v} + b)} \right) (\tilde{v} - b) = RT \quad (36)$$

$$\alpha = \left[1 + (0,48508 + 1,5517 \omega - 0,15613 \omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (37)$$

$$a = 0,427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (38)$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (39)$$

On:

T_c és la temperatura crítica

P_c és la pressió crítica

R és la constant dels gasos universals

a constant que corregeix l'atracció de les molècules

b és la constant que corregeix el volum

v és el volum molar

El model general NRTL pel qual es regeix la separació de compostos parcialment miscibles ve donat per la teoria de dos fluids. Aquesta es fonamenta en la derivatització de l'equació NRTL, s'assumeix que el líquid presenta una estructura feta a partir de cel·les de la molècula del tipus on en una mescla binària cada molècula està envoltada per altres d'ambdós tipus, determinades per l'energia d'interacció de Gibbs.

Per a dit model NRTL (Non Random Two Liquids) l'energia d'excés de Gibbs ve donada per:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (40)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (41)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (42)$$

$$G_{12} = e^{(-\alpha_{12} \tau_{12})} \quad (43)$$

$$G_{21} = e^{(-\alpha_{21} \tau_{21})} \quad (44)$$

On g_i representa el paràmetre de l'energia característic de la interacció ij . El paràmetre α_{ij} es relaciona amb la no aleatorietat a la mescla.

A partir de l'equació (40) es pot obtenir els coeficients d'activitat els quals es regeixen per (Catarina, 1968):

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \right] \quad (45)$$

$$\ln \gamma_1 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) \right] \quad (46)$$

Si s'aplica l'equació del model NRTL per a un sistema multicomponent, on l'energia d'excés ve donada per la següent expressió :

$$\frac{gE}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ij} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ii} x_{ii}} \quad (47)$$

On:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (48)$$

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ji} \tau_{ji})} \quad (49)$$

S'ha d'aclarir que:

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (50)$$

Per tant, el coeficient d'activitat per al component i en la mescla ve donat per:

$$\text{On: } \ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{ij} x_l} \right] \quad (51)$$

G_{ji} = paràmetre energètic d'interacció entre component i i j (cal/mol)

γ_{ij} = coeficient d'activitat (adimensional)

R = constant universal dels gasos (cal/mol·K)

T = temperatura (K)

α_{ij} = paràmetre de no aleatorietat

g_{ij} = energia de referència del par (i,j) (cal/mol)

x_{ij} = fracció molar del component i o j

τ = paràmetre d'interacció del propi model NRTL.

Dit model conjuntament amb la Llei de Henry fan que es pugui portar a terme la reacció de piròlisi en el reactor que s'escollirà més endavant.

Figura 21 Paquet Termodinàmic del procés

6.2.4. Caracterització del corrent d'entrada

Per a poder simular correctament el procés de piròlisi, primerament s'ha de definir el corrent d'entrada al reactor. Dit corrent presenta certa dificultat alhora de caracteritzar-lo, ja que tota la bibliografia relacionada amb dit procés presenta una base experimental bastant complexa.

En una primera hipòtesi, es va definir el polietilè com a polímer, però aquest fet presentava certs inconvenients, ja que s'havien d'establir els *Components Attributes* (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009) del polímer, que són bàsicament paràmetres físics del compost com:

- Pes mitjà de la molècula, el moment zero de la distribució longitudinal de la cadena (ZMOM, zeroth moment of chain length distribution).
- Nombre Z mitjà del pes molecular (MWZ, Z-average molecular weight).
- Nombre Z mitjà del grau de polimerització (DPZ, Z – average degree of polymerization)
- Grau mitjà de polimerització (DPN, number – average degree of polymerization)
- Primer moment de la cadena longitudinal de distribució (FMOM, first moment of chain length distribution)
- Fracció de mols del segment i (SFRAC, mole fraction of segments i).

Per a poder desenvolupar correctament tots aquests paràmetres, es presentava una addició de recerca bibliogràfica bastant extensa i alhora complicada, per a simplificar-ho, es va definir el polímer com un oligòmer, fent que aquests factors físics quedessin íntegres en la definició d'aquest. Seguidament, s'ha establert el nombre mitjà de repeticions que presenta el polímer, en aquest cas, un número que ha variat en 10 i 20 repeticions, amb la finalitat de poder comparar els resultats a la sortida del reactor en funció del nombre de repeticions que presenti el polímer en la cadena principal.

Els resultats d'aquest estudi són presentats al següent apartat, *Justificació de la tipologia de reactor*.

Primerament, s'han de definir els components que formaran el procés, especificant dins d'aquests, la tipologia a la qual pertanyen.

Select components

| Component ID | Type | Component name | Alias |
|--------------|--------------|-----------------|--------|
| LDPE | Oligomer | POLY(ETHYLENE) | PE |
| ETHYL-01 | Conventional | ETHYLENE | C2H4 |
| SEG | Segment | ETHYLENE-R | C2H4-R |
| METHA-01 | Conventional | METHANE | CH4 |
| ETHAN-01 | Conventional | ETHANE | C2H6 |
| PROPY-01 | Conventional | PROPYLENE | C3H6-2 |
| CYCLO-01 | Conventional | CYCLOPENTADIENE | C5H6 |
| BENZE-01 | Conventional | BENZENE | C6H6 |
| TOLUE-01 | Conventional | TOLUENE | C7H8 |
| NAPHT-01 | Conventional | NAPHTHALENE | C10H8 |
| 1:3-B-01 | Conventional | 1,3-BUTADIENE | C4H6-4 |
| 1-BUT-01 | Conventional | 1-BUTENE | C4H8-1 |
| ISOBU-01 | Conventional | ISOBUTYLENE | C4H8-5 |

Find Elec Wizard SFE Assistant User Defined Reorder Review

Figura 22 Properties - Components Specifications

A continuació de definir el polímer com a oligòmer, s’han ajustat els paràmetres del corrent d’entrada:

Specifications

Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 25 C

Pressure: 1 atm

Vapor fraction:

Total flow basis: Mass

Total flow rate: 670 tonne/day

Solvent:

Reference Temperature:

Volume flow reference temperature:

Composition: Mass-Frac

| Component | Value |
|-----------|-------|
| LDPE | 1 |
| ETHYL-01 | |
| METHA-01 | |
| ETHAN-01 | |
| PROPY-01 | |
| CYCLO-01 | |
| BENZE-01 | |

Component Attributes

Particle Size Distribution

Figura 23 Condicions del corrent d'entrada al reactor de piròlisi

Per poder entrar el corrent d’entrada al reactor, aquest s’ha definit a partir de la temperatura (25°C) i la pressió (1atm) ja que l’entrada al reactor és en fase líquida.

El corrent d’entrada FEED necessita un flux de composició única el qual primerament entra al reactor de piròlisi, per a obtenir la quantitat exacte, s’ha fet una recerca de la producció en tones/any de polietilè pur mitjançant la cerca a l’ARC (Agència de Residus de Catalunya) i Ecoembes, però en dits arxius públics no presenten la producció anual. S’ha obtingut la dada a partir de l’ARC (‘Reciclage. Agència de Residus de Catalunya’, 2018) on es presenta una producció de 670 tones/any de polietilè. El valor s’insereix com a *input* del corrent de polietilè pur.

6.2.5. Justificació de la tipologia de reactor

Quan es té el corrent d'entrada amb els *inputs* establerts, s'ha de decidir a quin tipus de reactor es fa entrar el corrent. Per a fer-ho, s'estudien diversos escenaris on es contemplen les tipologies de reactors, com venen a ser:

- Reactor d'Equilibri (REquil): el qual realitza un equilibri químic de dos fases, a partir de la estequiometria de la reacció. Pot haver-hi més d'un, reactors amb simultaneïtat d'equilibris químics i de fases.
- Reactor de conversió (RStoic): reactor que opera segons d'un model estequiomètric concret per a una producció específica. S'instaura una reacció tenint en compte la conversió de la reacció (entre 0 i 1). Es coneix la seva estequiometria i l'extensió de la reacció (conversió).

RGibbs: realitza un equilibri químic de fases per a la minimització de l'energia lliure de Gibbs. Dins el càlcul d'equilibris de fases, s'inclou també per a solucions sòlides i sistemes vapor – líquid – sòlid.

Els casos estudiats són els de RGibbs i RStoic on aquests presenten uns *inputs* assequibles, ja que la cinètica de la reacció de degradació del polietilè és complexa i no es pot instaurar una cinètica lliure al simulador Aspen Plus. Per altra banda, en el cas del reactor RStoic, s'instaura l'estequiometria la qual ve determinada a partir d'una sèrie d'equacions i restriccions que més endavant es presentaran en l'apartat Reactor Stoic.

6.2.6. Reactor de Gibbs

6.2.6.1.1. POLYSL

En dur a terme la modelització del reactor de Gibbs, primerament, s'ha establert el paquet termodinàmic POLYSL, on més tard, es comprovarà i es compararà amb l'altre opció, el POLYNRTL.

L'entrada al reactor de Gibbs, com bé s'ha descrit en el punt anterior, *Caracterització del corrent d'entrada*, es fa en fase líquida i a temperatura ambient (298K) i a una pressió d'una atmosfera.

Alhora d'ajustar l'*input* d'entrada al reactor, es determina la temperatura que s'estableix dins i la qual reaccionaran els reactius per tal d'obtenir els productes desitjats.

Per a fer-ho, s'estableix un rang de temperatures de 740-1000 °C amb una pressió d'una atmosfera per poder comparar i verificar les fraccions màssiques de sortida, les quals s'han d'ajustar a les composicions teòriques. Com a temperatura objectiu del reactor es treballarà a 740°C.

Per establir les anteriors especificacions, la següent figura mostra la caracterització del reactor:

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Comments

Restrict chemical equilibrium - specify temperature approach or reactions

Operating conditions

Pressure 1 atm

Temperature 740 C

Heat Duty Watt

Phases

Maximum number of fluid phases 1

Maximum number of solid solution phases 0

☒ Include vapor phase

☐ Merge all CISOLID species into the first CISOLID substream

Figura 24 Input - Specifications RGibbs

Seguidament, s'estableixen els productes que es formaran després de la reacció dins el reactor. S'ha de definir també de quina manera el simulador obtindrà els productes, si farà una consideració de tots els reactius com a productes, si s'identificarà els possibles productes o si es definiran les fases en que sortiran els productes:

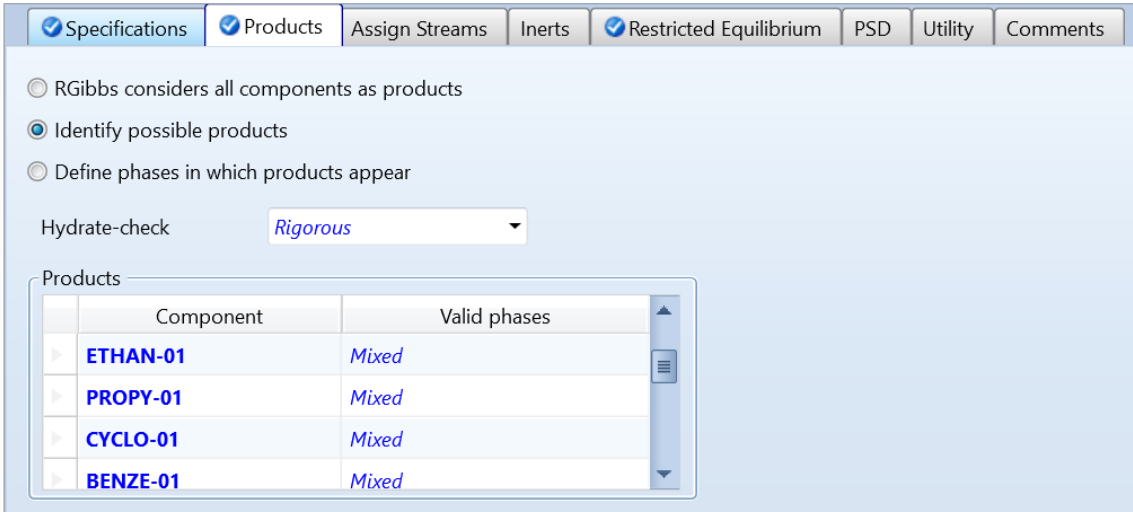


Figura 25 Input - Products RGibbs

En aquest cas, s'estableix la identificació de possibles productes ja que no es pot considerar tots els components com a productes.

Per últim, s'especifica la temperatura aproximada de la reacció que té lloc a l'interior del reactor, com és lògic, el reactor no pot estar a una temperatura i que la reacció es doni en un altre valor.

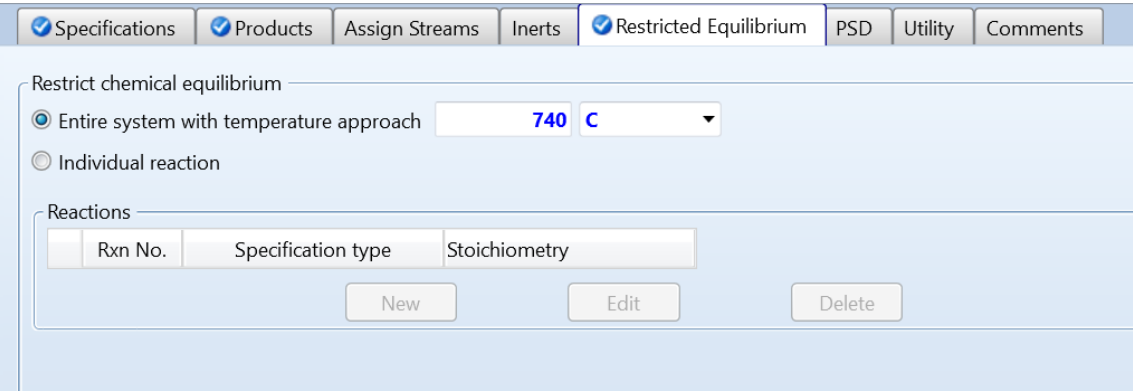


Figura 26 Input - Restricted Equilibrium RGibbs

La següent figura mostra la comparació del cabal de sortida del reactor amb la composició teòrica, per a 20 repeticions del monòmer d'etilè:

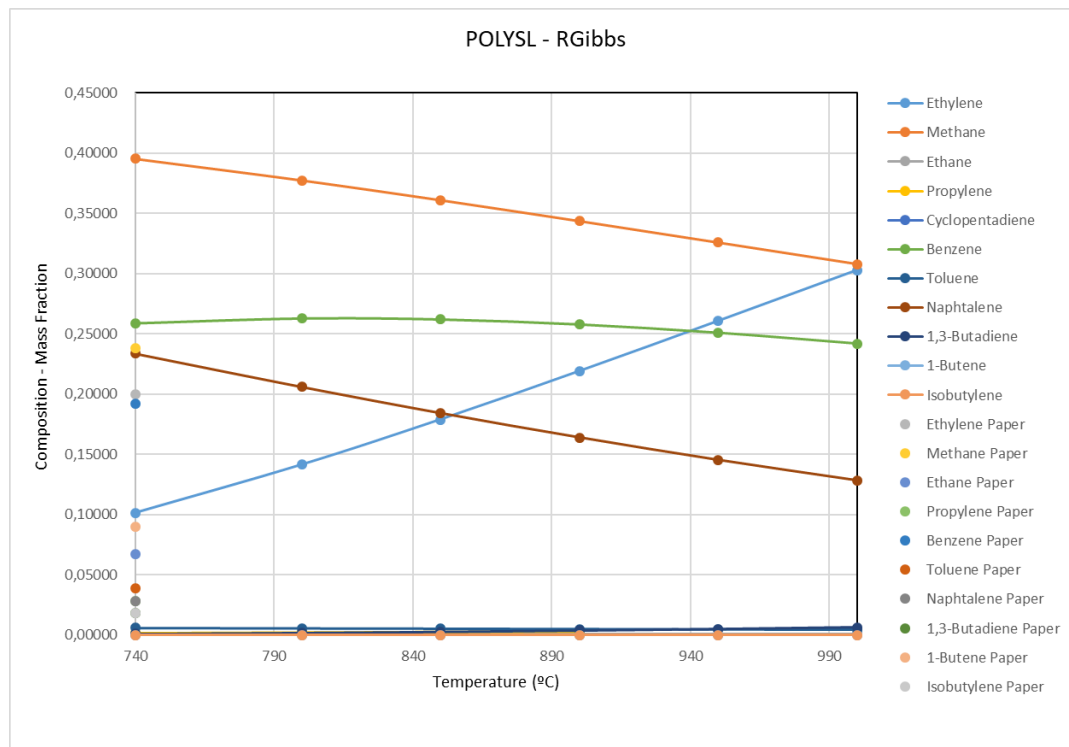


Figura 27 Mass Fraction vs Temperature (RGibbs – 20 repetitions ethylene)

Es pot apreciar com a mesura que va augmentant la temperatura, la majoria de productes disminueixen la seva composició, degut a l'efecte que produeix la temperatura en front de la variable, però l'únic compost que augmenta és l'etilè, ja que a mesura que va desapareixent polietilè, es va formant etilè, gràcies a l'equació (1). També, els valors teòrics extrets de (Kaminsky et al., 2004) presenten un grau alt de semblança amb els experimentals (Aspen Plus) cosa que fora bo que s'ajustessin al màxim als teòrics.

Podem veure també com l'efecte de la temperatura incideix primordialment en la formació de productes, ja que s'estableix un rang "mitjà-alt" de temperatures per a la piròlisi del polietilè.

Per tal d'observar a més a més la variació de composició en front de la temperatura, s'ha pogut representar el calor net necessari que necessita la reacció en funció de la temperatura de reacció.

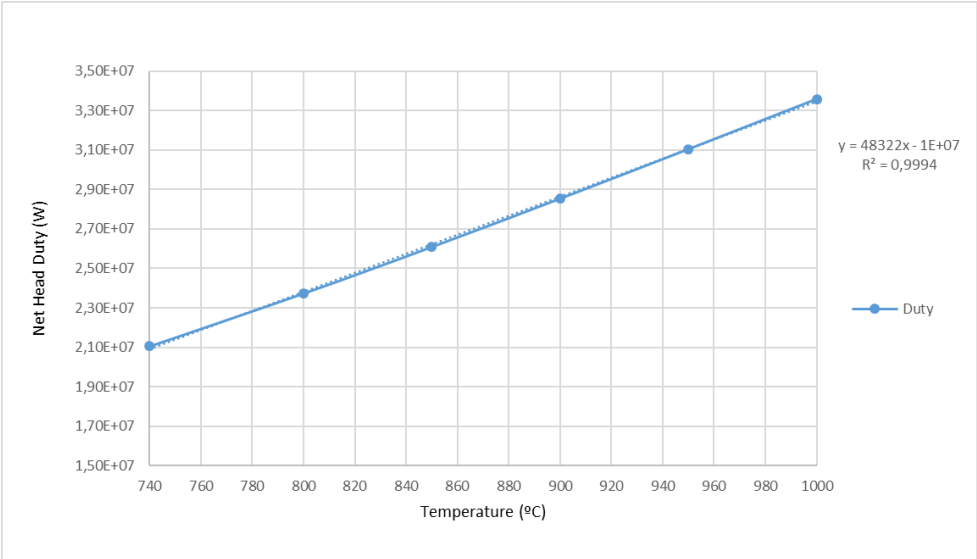


Figura 28 Net Head Duty vs Temperature – (RGibbs – 20 repetitions)

Observant la figura anterior, es pot veure la linealitat que segueix el calor necessari de la reacció en funció de la temperatura. Per tant, a la temperatura objectiu de 740 °C, la temperatura especificada pel procés, presenta un valor de $2,1 \cdot 10^7$ W (J/s). Es pot afirmar que la regressió dels valors obtinguts es bona ja que presenta un valor molt proper a la unitat.

Com bé s’ha comentat en l’apartat anterior (*Caracterització del corrent d’entrada*), ahora de definir el polietilè de baixa densitat, s’ha especificat un nombre de repeticions del monòmer d’etilè, les quals han sigut 10 repeticions i 20, a fi de poder observar l’efecte d’aquesta variació a la sortida del reactor.

Les següents taules mostren els valors de les composicions màssiques i el calor necessari en funció de la temperatura del reactor.

Taula 8 Composition and Net Head Duty vs Temperature (output RGibbs - 20 repetitions ethylene)

| ID/T (°C) | 740 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| LDPE | 0,00000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ETHYLENE | 0,10138 | 0,1414 | 0,1788 | 0,2189 | 0,2605 | 0,3026 |
| METHANE | 0,3952 | 0,3773 | 0,3608 | 0,3435 | 0,3257 | 0,3078 |
| ETHANE | 9,17E-04 | 8,89E-04 | 8,55E-04 | 8,12E-04 | 7,64E-04 | 7,13E-04 |
| PROPYLENE | 0,001846 | 0,002383 | 0,002832 | 0,003263 | 0,003659 | 0,004010 |
| CYCLOPENTADIENE | 0,001094 | 0,001653 | 0,002212 | 0,002840 | 0,003519 | 0,004228 |
| BENZENE | 0,2589 | 0,2630 | 0,2622 | 0,2580 | 0,2510 | 0,2419 |
| TOLUENE | 6,05E-03 | 5,68E-03 | 5,32E-03 | 4,93E-03 | 4,53E-03 | 4,13E-03 |
| NAPHTHALENE | 0,2335 | 0,2058 | 0,1842 | 0,1639 | 0,1453 | 0,1282 |
| 1,3-BUTADIENE | 0,00113 | 0,00191 | 0,00276 | 0,00381 | 0,00503 | 0,00640 |
| 1-BUTENE | 7,26E-06 | 9,25E-06 | 1,09E-05 | 1,23E-05 | 1,36E-05 | 1,46E-05 |
| ISOBUTYLENE | 4,20E-06 | 4,96E-06 | 5,50E-06 | 5,92E-06 | 6,21E-06 | 6,38E-06 |
| | | | | | | |
| Net Head Duty (W) | 2,11E+07 | 2,37E+07 | 2,61E+07 | 2,85E+07 | 3,10E+07 | 3,36E+07 |

Les fraccions màssiques que agafen més protagonisme en dit reactor són les de etilè, metà, benzè, i naftalè, ja que són els compostos que posteriorment, utilitzant un tren de columnes de destil·lació s'hauran de separar.

Taula 9 Composition and Net Heat Duty vs Temperature (output RGibbs - 10 repetitions ethylene)

| ID/T (°C) | 740 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| LDPE | 8,50E-30 | 7,89E-30 | 7,42E-30 | 7,23E-30 | 7,33E-30 | 7,74E-30 |
| ETHYLENE | 0,1140 | 0,1414 | 0,1788 | 0,2189 | 0,2605 | 0,3026 |
| METHANE | 0,3895 | 0,3773 | 0,3608 | 0,3435 | 0,3257 | 0,3078 |
| ETHANE | 9,09E-04 | 8,89E-04 | 8,55E-04 | 8,12E-04 | 7,64E-04 | 7,13E-04 |
| PROPYLENE | 0,0020 | 0,0024 | 0,0028 | 0,0033 | 0,0037 | 0,0040 |
| CYCLOPENTADIENE | 1,27E-03 | 1,65E-03 | 2,21E-03 | 2,84E-03 | 3,52E-03 | 4,23E-03 |
| BENZENE | 0,2609 | 0,2630 | 0,2622 | 0,2580 | 0,2510 | 0,2419 |
| TOLUENE | 5,94E-03 | 5,68E-03 | 5,32E-03 | 4,93E-03 | 4,53E-03 | 4,13E-03 |
| NAPHTHALENE | 0,2241 | 0,2058 | 0,1842 | 0,1639 | 0,1453 | 0,1282 |
| 1,3-BUTADIENE | 1,36E-03 | 1,91E-03 | 2,76E-03 | 3,81E-03 | 5,03E-03 | 6,40E-03 |
| 1-BUTENE | 7,93E-06 | 9,25E-06 | 1,09E-05 | 1,23E-05 | 1,36E-05 | 1,46E-05 |
| ISOBUTYLENE | 4,46E-06 | 4,96E-06 | 5,50E-06 | 5,92E-06 | 6,21E-06 | 6,38E-06 |
| | | | | | | |
| Net Head Duty (W) | 2,19E+07 | 2,37E+07 | 2,61E+07 | 2,85E+07 | 3,10E+07 | 3,36E+07 |

En aquest cas, al variar de 20 repeticions a 10, es pot observar que la fracció màssica del polietilè de baixa densitat (LDPE), el qual actua com a reactiu, no desapareix del tot, en termes col·loquials, si, però resta una fracció màssica de 10^{-30} que parlant sense tecnicisme, és zero. Les altres fraccions màssiques varien molt poc, però ho fan a causa d'aquest polietilè que resta en el reactor.

La següent figura mostra la variació de composició màssica en front la temperatura del reactor i en comparació a les fraccions màssiques extrems de la bibliografia:

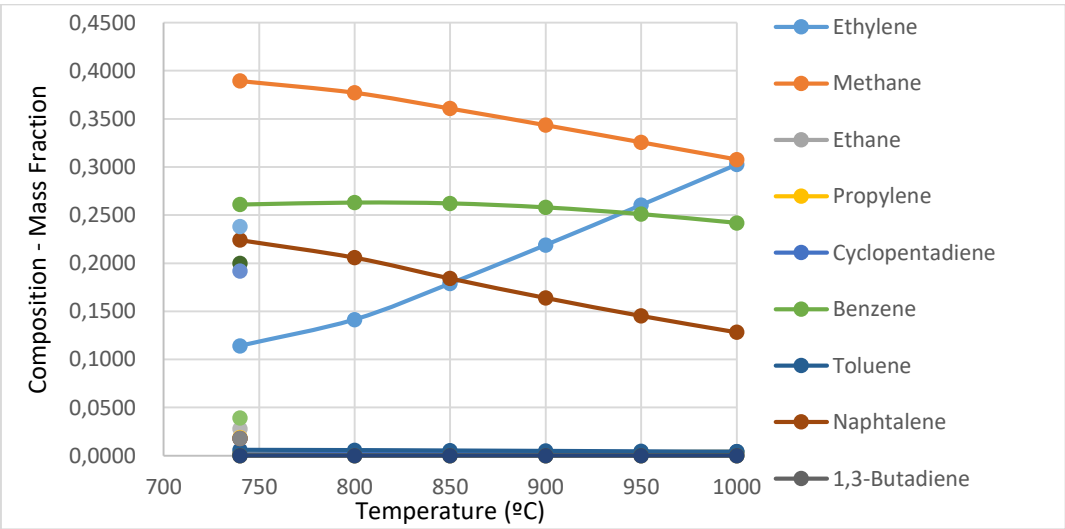


Figura 29 Mass Fraction vs Temperature (10 repetitions)

En aquesta representació, veiem en comparació a l'anterior figura (*Figura 29*) que presentava 20 repeticions del monòmer d'etilè, com la producció d'etilè no presenta un augment lineal en vers la temperatura, en aquest cas, ho fa menys pronunciadament.

Per aquest cas, el calor necessari per a portar a terme la reacció, presenta uns valors molt semblants als que necessita per a 10 repeticions del monòmer.

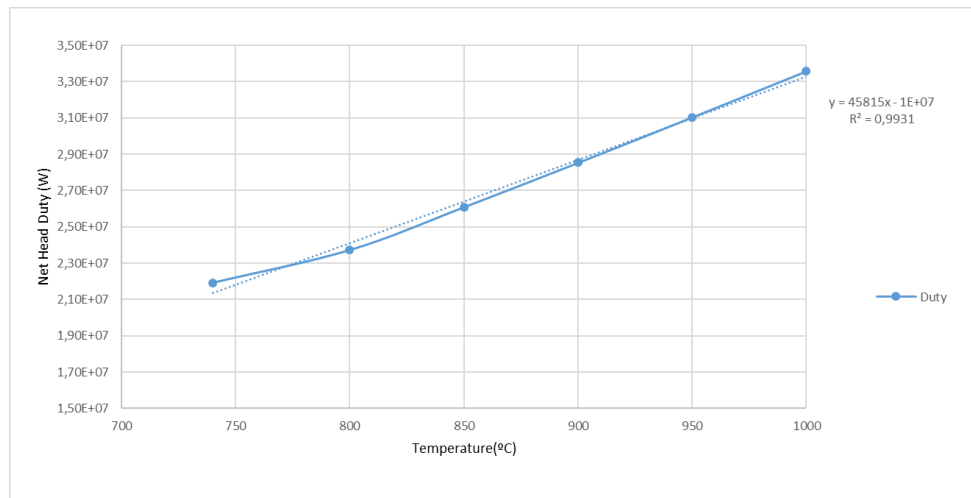


Figura 30 Net Heat Duty vs Temperature (10 repetitions)

En la figura anterior, es pot observar tanmateix la linealitat del calor necessari per a dur a terme la reacció anàlogament amb la *Figura 28*, la qual presenta uns valors que diferencien de l'ordre de centèsimes, cosa que fa que el calor aportat per a la reacció sigui el mateix. Es pot comprovar a més a més que la regressió obtinguda no és la millor, però si que entra dins el rang de validesa ja que presenta un valor bastant proper a la unitat.

Per tant, es pot concloure que independentment de les variacions en les unitats de monòmers en les cadenes del polímer, aquestes no afecten al calor necessari per dur a terme la reacció de piròlisi.

A continuació, en el següent sub apartat, es mostra la variació del *output* del reactor de Gibbs per al model termodinàmic POLYNRTL a fi i efecte de poder determinar quin model termodinàmic s'ajusta millor a la reacció de despolimerització del polietilè de baixa densitat a una temperatura de 740 °C.

6.2.6.1.2. POLYNRTL

Per aquest model termodinàmic, el reactor de Gibbs opera anàlogament a l'anterior, però en aquest cas, els valor de la sortida de dit reactor varien lleugerament degut al model matemàtic que hi ha darrere d'aquest:

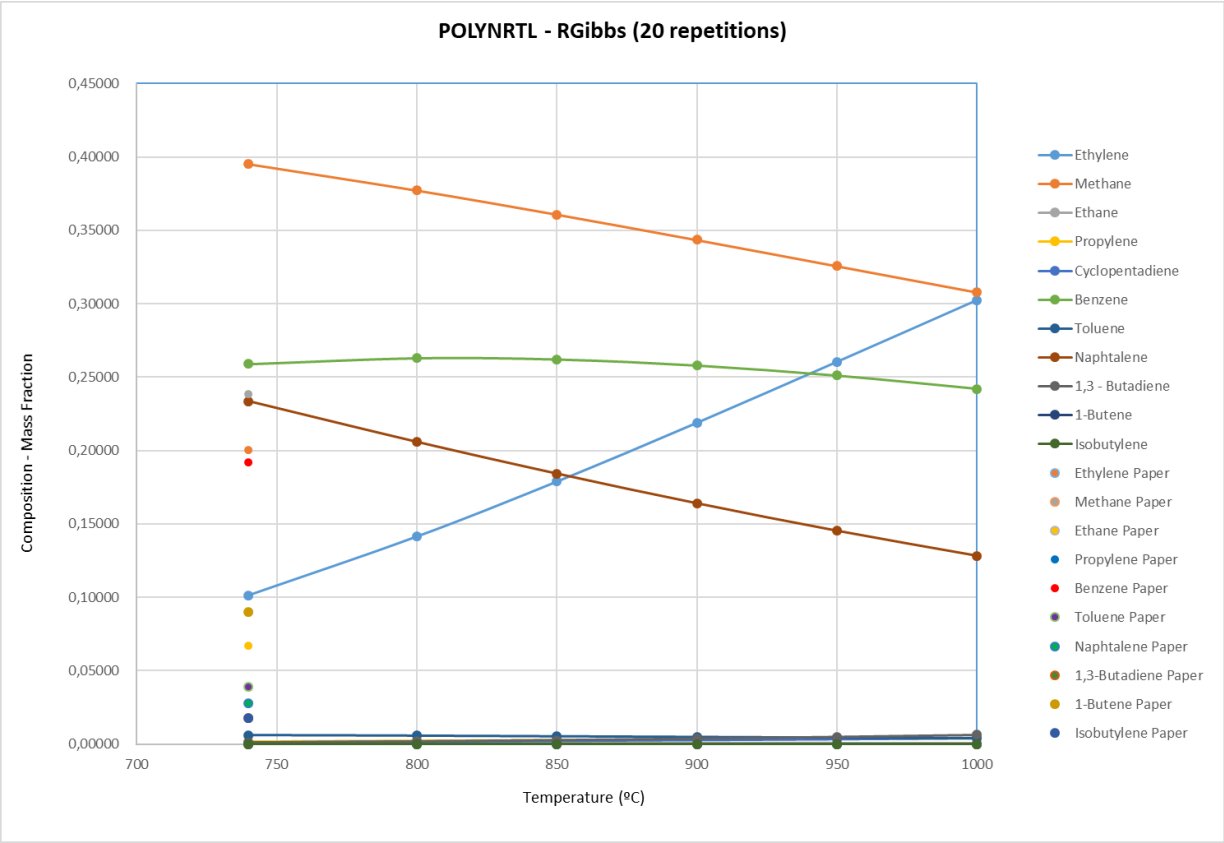


Figura 31 Mass Fraction vs Temperature (POLYNRTL - RGibbs 20 repetitions)

Es pot comprovar comparant amb la *Figura 27* que es presenta un gràfic molt semblant a l'anterior, on no s'aprecia quasi variació de composició alhora d'obtenir l'*output* del reactor a causa de tenir les mateixes restriccions envers els productes de sortida.

En quant al calor net necessari per poder dur a terme la reacció, aquí si que es veu reflectida la influència de la variació de les unitats repetitives del monòmer d'etilè a la cadena principal del polímer.

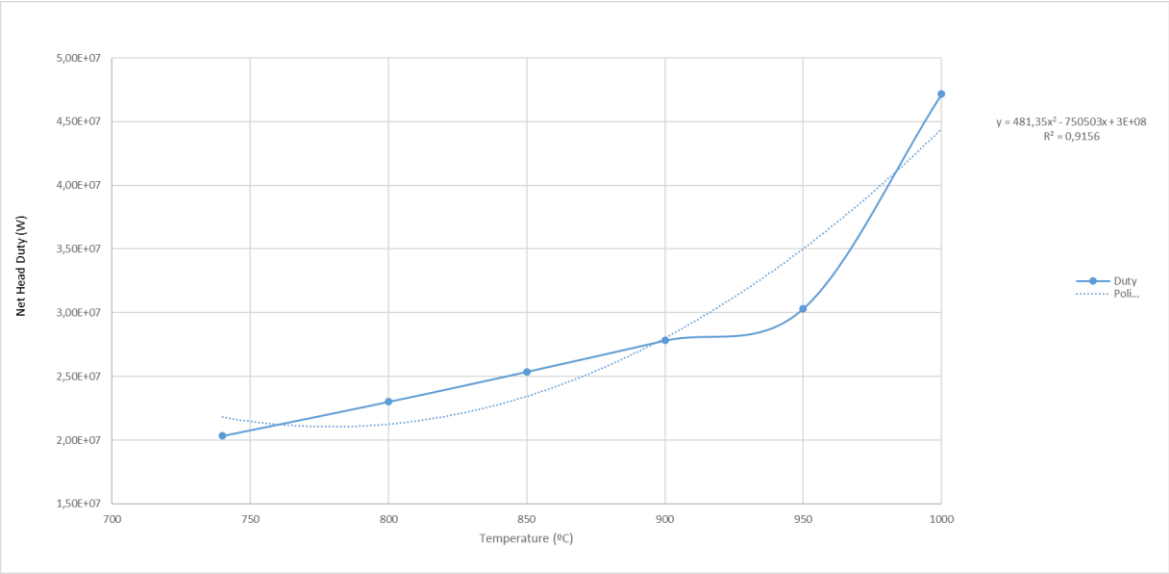


Figura 32 Net Head Duty - RGibbs (20 repetitions)

Es pot apreciar una breu curvatura de la corba de creixement de calor, degut a la reacció produïda a l'interior del reactor i a la temperatura que s'ha assolit entre el rang de 900 - 950 °C ja que la última desprotonació dona lloc a la formació de radicals nous amb dobles enllaços. També es pot observar que el coeficient de regressió, en aquest cas essent aquest polinòmic, presenta un valor inferior als del model POLYSL.

Taula 10 Composition vs Temperature (output RGibbs - 20 repetitions ethylene)

| ID/T (°C) | 740 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| LDPE | 0,00000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ETHYLENE | 0,10137 | 0,1414 | 0,1788 | 0,2189 | 0,2605 | 0,3026 |
| METHANE | 0,39518 | 0,3773 | 0,3608 | 0,3435 | 0,3257 | 0,3078 |
| ETHANE | 9,17E-04 | 8,89E-04 | 8,55E-04 | 8,12E-04 | 7,65E-04 | 7,13E-04 |
| PROPYLENE | 0,00185 | 0,00238 | 0,00283 | 0,00326 | 0,00366 | 0,00401 |
| CYCLOPENTADIENE | 0,00109 | 0,00165 | 0,00221 | 0,00284 | 0,00352 | 0,00423 |
| BENZENE | 0,2589 | 0,2630 | 0,2622 | 0,2580 | 0,2510 | 0,2419 |
| TOLUENE | 6,06E-03 | 5,68E-03 | 5,32E-03 | 4,93E-03 | 4,53E-03 | 4,14E-03 |
| NAPHTHALENE | 0,2335 | 0,2058 | 0,1842 | 0,1639 | 0,1453 | 0,1282 |
| 1,3-BUTADIENE | 0,00113 | 0,00191 | 0,00276 | 0,00381 | 0,00503 | 0,00640 |
| 1-BUTENE | 7,26E-06 | 9,26E-06 | 1,09E-05 | 1,23E-05 | 1,36E-05 | 1,46E-05 |
| ISOBUTYLENE | 4,20E-06 | 4,96E-06 | 5,50E-06 | 5,92E-06 | 6,21E-06 | 6,38E-06 |
| | | | | | | |
| Net Head Duty (W) | 2,03E+07 | 2,30E+07 | 2,54E+07 | 2,78E+07 | 3,03E+07 | 4,71E+07 |

Quan el polímer presenta 10 unitats repetitives de monòmer, la sortida del reactor és anàlogament a la que presentava amb 20 repeticions, l'única diferència que presenta és la sortida de propilè, la quan augmenta de l'ordre de centèsimes, cosa que no fa variar la sortida del reactor.

Taula 11 Composition vs Temperature (output RGibbs - 10 repetitions ethylene)

| ID/T (°C) | 740 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| LDPE | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ETHYLENE | 0,1014 | 0,1414 | 0,1788 | 0,2189 | 0,2605 | 0,3026 |
| METHANE | 0,3952 | 0,3773 | 0,3608 | 0,3435 | 0,3257 | 0,3078 |
| ETHANE | 9,17E-04 | 8,89E-04 | 8,55E-04 | 8,12E-04 | 7,65E-04 | 7,13E-04 |
| PROPYLENE | 1,85E-03 | 2,38E-03 | 2,83E-03 | 3,26E-03 | 3,66E-03 | 4,01E-03 |
| CYCLOPENTADIENE | 1,09E-03 | 1,65E-03 | 2,21E-03 | 2,84E-03 | 3,52E-03 | 4,23E-03 |
| BENZENE | 0,2589 | 0,2630 | 0,2622 | 0,2580 | 0,2510 | 0,2419 |
| TOLUENE | 6,06E-03 | 5,68E-03 | 5,32E-03 | 4,93E-03 | 4,53E-03 | 4,14E-03 |
| NAPHTHALENE | 0,2335 | 0,2058 | 0,1842 | 0,1639 | 0,1453 | 0,1282 |
| 1,3-BUTADIENE | 1,13E-03 | 1,91E-03 | 2,76E-03 | 3,81E-03 | 5,03E-03 | 6,40E-03 |
| 1-BUTENE | 7,26E-06 | 9,26E-06 | 1,09E-05 | 1,23E-05 | 1,36E-05 | 1,46E-05 |
| ISOBUTYLENE | 4,20E-06 | 4,96E-06 | 5,50E-06 | 5,92E-06 | 6,21E-06 | 6,38E-06 |

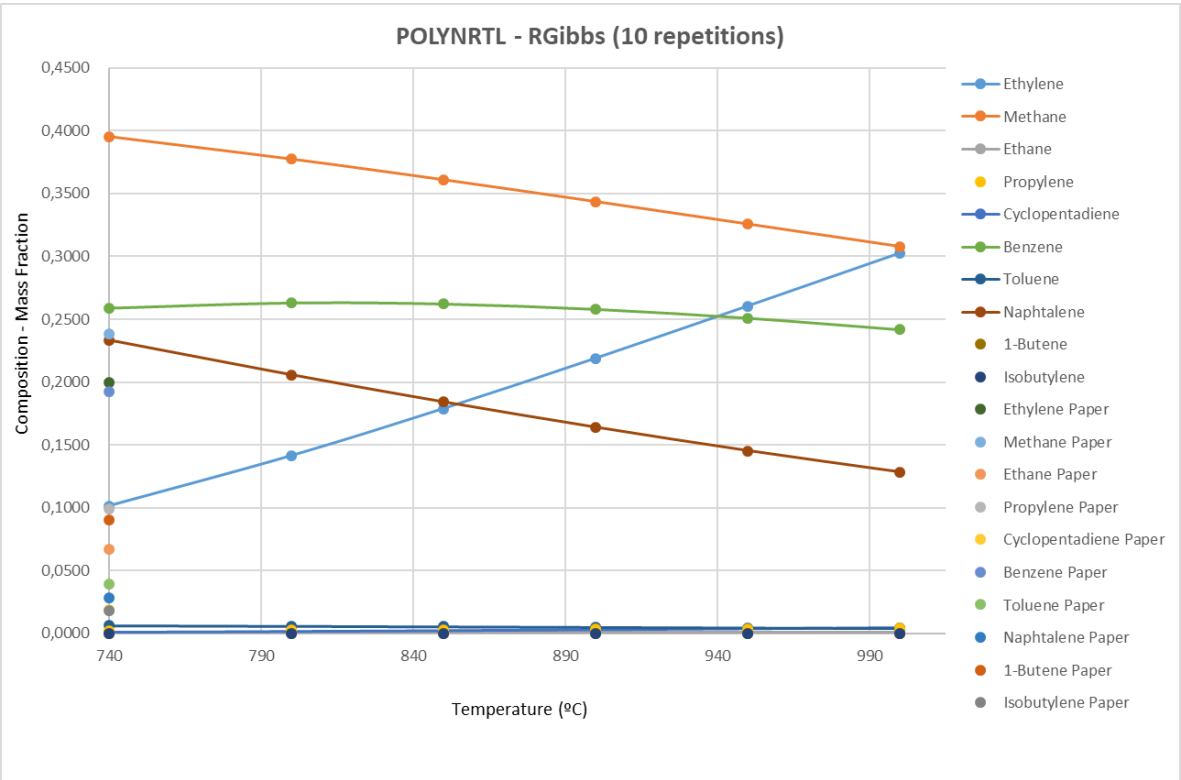


Figura 33 Mass Fraction vs Temperature (RGibbs - 10 repetitions)

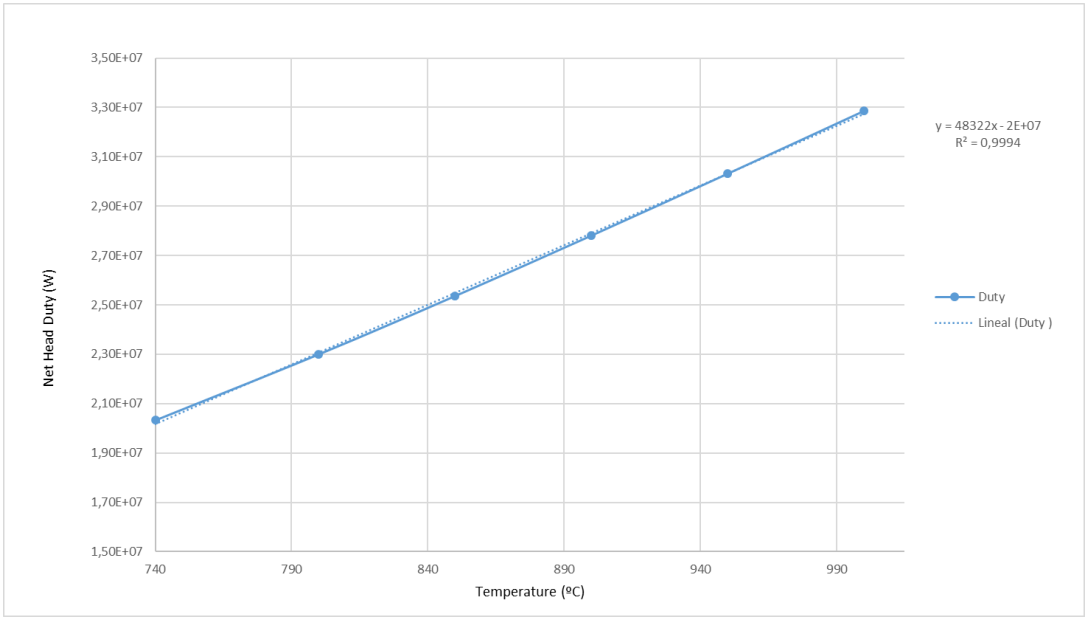


Figura 34 Net Head Duty vs Temperature (RGibbs - 10 repetitions ethylene)

S’aprecia en la figura anterior que el comportament de la necessitat de calor en aquest cas també presenta una tendència lineal en front de la temperatura. Es dona per vàlida la regressió a l’observar el coeficient de linealitat.

Taula 12 Taula resum RGibbs

| MODEL | Repeticions Monòmer | Regressió | R² |
|----------|---------------------|--|--------|
| POLYSL | 10 | $y = 48322x + 10^7$ | 0,9994 |
| POLYSL | 10 | $y = 45815x + 10^7$ | 0,9931 |
| POLYNRTL | 20 | $y = 481,35x^2 - 750503x + 3 \cdot 10^8$ | 0,9156 |
| POLYNRTL | 20 | $y = 48322x - 2 \cdot 10^7$ | 0,9994 |

6.2.7. Reactor Stoic

Utilitzant el model termodinàmic POLYNRTL conjuntament amb el reactor RStoic, aquest, com bé s'ha comentat anteriorment, obté els productes de sortida gràcies al càlcul estequiomètric de la reacció.

Per a fer-ho, s'ha utilitzat l'eina de càlcul Solver de Microsoft Excel. S'ha establert en un full de càlcul, els següents ítems: Nom, pes molecular, conversió teòrica (extreta de la bibliografia), conversió experimental, el seu punt d'ebullició i número de carboni, hidrogen i oxigen. Per dur a terme el càlcul de l'estequiometria, s'han considerat les següent equacions:

$$n_i^f = \Delta n_i + n_i^0 \quad (52)$$

$$\Delta n = - \frac{v_i}{\omega_{LDPE} \cdot n_{LDPE}^0 \cdot \omega_i} \quad (53)$$

$$m_i = n_i^f \cdot PM_i \quad (54)$$

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^I m_i} \quad (55)$$

$$E^2 = (\omega_{teòrica} - \omega_{experimental})^2 \quad (56)$$

On:

n_i^f = nombre de mols finals del component i

n_i^0 = nombre de mols inicials del component i

Δn = variació del nombre de mols del component i

m_i = massa del component i (g)

ω_i = conversió del component i

E^2 = error quadràtic envers la conversió

La següent figura mostra la taula obtinguda després d’operar a *Microsoft Excel*.

| ID | MW | Normal Boiling Point | C | H | O | ω | u | n° | Δn | n ⁱ | m | ω | E ² | C | H | O |
|-----------------|---------------|----------------------|-------|-------|------|--------|--------|------|-------|----------------|--------|-------|----------------|-------|--------|------|
| LDPE | 282,560 g/mol | 343,75 K | 20,00 | 42,00 | 0,00 | 0,0000 | -1,00 | 1,00 | -1,00 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 0,00E+00 | -0,20 | -0,420 | 0,00 |
| ETHYLENE | 28,058 g/mol | 169,40 K | 2,00 | 4,00 | 0,00 | 0,2000 | 2,3861 | 0,00 | 2,39 | 2,39 | 66,949 | 0,237 | 1,36E-03 | 0,05 | 0,095 | 0,00 |
| METHANE | 16,043 g/mol | 111,65 K | 1,00 | 4,00 | 0,00 | 0,2380 | 4,4671 | 0,00 | 4,47 | 4,47 | 71,666 | 0,254 | 2,44E-04 | 0,04 | 0,179 | 0,00 |
| ETHANE | 30,070 g/mol | 184,53 K | 2,00 | 6,00 | 0,00 | 0,0670 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 4,49E-03 | 0,00 | 0,000 | 0,00 |
| PROPYLENE | 42,081 g/mol | 225,60 K | 3,00 | 6,00 | 0,00 | 0,0990 | 0,6819 | 0,00 | 0,68 | 0,68 | 28,695 | 0,102 | 6,51E-06 | 0,02 | 0,041 | 0,00 |
| CYCLOPENTADIENE | 66,103 g/mol | 313,32 K | 5,00 | 6,00 | 0,00 | 0,0190 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 3,61E-04 | 0,00 | 0,000 | 0,00 |
| BENZENE | 78,114 g/mol | 353,22 K | 6,00 | 6,00 | 0,00 | 0,1920 | 0,8946 | 0,00 | 0,89 | 0,89 | 69,878 | 0,247 | 3,06E-03 | 0,05 | 0,054 | 0,00 |
| TOLUENE | 92,141 g/mol | 383,73 K | 7,00 | 8,00 | 0,00 | 0,0390 | 0,1196 | 0,00 | 0,12 | 0,12 | 11,023 | 0,039 | 1,27E-10 | 0,01 | 0,010 | 0,00 |
| NAPHTHALENE | 128,170 g/mol | 491,13 K | 10,00 | 8,00 | 0,00 | 0,0280 | 0,0708 | 0,00 | 0,07 | 0,07 | 9,069 | 0,032 | 1,68E-05 | 0,01 | 0,006 | 0,00 |
| HYDROGEN | 2,016 g/mol | 20,39 K | 0,00 | 2,00 | 0,00 | 0,0100 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 1,00E-04 | 0,00 | 0,000 | 0,00 |
| 1-BUTENE | 56,108 g/mol | 266,82 K | 4,00 | 8,00 | 0,00 | 0,0900 | 0,4507 | 0,00 | 0,45 | 0,45 | 25,286 | 0,089 | 2,63E-07 | 0,02 | 0,036 | 0,00 |
| ISOBUTYLENE | 56,108 g/mol | 266,20 K | 4,00 | 8,00 | 0,00 | 0,0180 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 3,24E-04 | 0,00 | 0,000 | 0,00 |

Conversió

1,00

1,0000

F.O

0,009963505

282,565

1,00

0,00

0,00

0,00000

Figura 35 Reaction 1 - Microsoft Excel

Com a cel·la objectiu s’ha minimitzat la funció de l’error quadràtic alhora d’obtenir els coeficients estequiomètrics. Per a fer-ho s’ha establert el mètode de càlcul del Solver GRG Nonlinear, ja que és un problema el qual no presenta linealitat.

El balanç de massa corresponent als diferents elements ha de donar zero, ja que sinó no és complirien les restriccions adjuntes al Solver.

Les restriccions imposades per dit càlcul són les següents:

$$0 \leq \omega \leq 1 \tag{57}$$

$$\sum_i m_i^C = 0 \tag{58}$$

$$\sum_i m_i^H = 0 \tag{59}$$

$$\sum_i m_i^O = 0 \tag{60}$$

$$0 \leq v_i \leq 10 \tag{61}$$

Quan s’obtenen els coeficients estequiomètrics ja es pot passar a modelar el reactor RStoic. Per implementar dits coeficients al simulador, primerament s’ha d’especificar diferents ítems els quals s’han de tenir en compte.

Specifications Reactions Combustion Heat of Reaction

Operating conditions

Flash Type Temperature Pressure

Temperature 740 C

Pressure 1 atm

Duty cal/sec

Vapor fraction

Valid phases Vapor-Liquid

Figura 36 Specifications – RStoic - POLYNRTL

S’especifica la temperatura i la pressió a la qual es produirà la reacció, en aquest cas a 740°C i 1 atmosfera.

Seguidament, s’instaura la reacció que es vol que es doni dins el reactor conjuntament amb els coeficients estequiomètrics obtinguts anteriorment.

Edit Stoichiometry

Reaction No. 1

Reactants

| Component | Coefficient |
|-----------|-------------|
| POLY(-01) | -1 |

Products

| Component | Coefficient |
|-----------|-------------|
| ETHYL-01 | 1.8975 |
| METHA-01 | 4.0884 |
| ETHAN-01 | 0.5239 |
| PROPY-01 | 0.6074 |
| CYCLO-01 | 0.1794 |
| BENZE-01 | 0.7763 |
| TOLUE-01 | 0.116 |
| NAPHT-01 | 0.096 |
| HYDRO-01 | 0 |
| 1-BUT-01 | 0.4346 |
| ISOBUT-01 | 0.0451 |

Products generation

Molar extent kmol/hr

Fractional conversion 1 of component POLY(-01)

Close

Figura 37 Reaction 1 - RStoic - POLYNRTL

A continuació, l'*output* del reactor es fa passar per un cooler per refredar-lo perquè a una temperatura superior a 1000°C no pot entrar al *shortcut* de destil·lació ni posteriorment a la columna.

The screenshot shows the 'COOLER1 (Heater)' window with the 'Specifications' tab selected. Under 'Flash specifications', the 'Flash Type' is set to 'Temperature' and 'Pressure'. The 'Temperature' is specified as 20 C, and the 'Pressure' is specified as 1 atm. Other parameters like 'Temperature change', 'Degrees of superheating', 'Degrees of subcooling', 'Duty', 'Vapor fraction', and 'Pressure drop correlation parameter' have empty input fields.

Figura 38 Specifications - Cooler1

Seguidament, per a una correcta separació de la mescla multicomponent, s'ha d'eleva la pressió. Per a dur a terme aquesta operació, s'utilitza un *compressor*, un element que té certa semblança amb una bomba. Dit element realitza la següent equació per a obtenir la pressió de sortida:

$$W = F_p C_v \sqrt{\rho_{in} (P_{in} - P_{out})} \quad (62)$$

On:

W = cabal màssic d'entrada al compressor

F_p = factor geomètric de canonada

C_v = coeficient de vàlvula

ρ_{in} = densitat de l'element d'entrada al compressor

P_{in} = pressió d'entrada al compressor

P_{out} = pressió de sortida del compressor

Figura 39 Specifications compressor

S'ha de definir el tipus de compressor com a isentròpic, ja que no es vol que variï l'entropia del corrent d'entrada, ja que aquesta es funció d'estat.

$$S = f(P, V, T) \quad (63)$$

Si l'entropia varia es veuria afectat el sistema i ja no es complirien els requisits prèviament imposats abans d'entrar al *compressor* i no interessa tampoc que variï ni la calor (la qual no és funció d'estat) ni la temperatura.

Posteriorment, s'obté un corrent amb una fracció de vapor igual a la unitat a 25 atm. i 499 K. Com les condicions de destil·lació són "lliures", s'ha fet passar per un altra *cooler* el corrent per tal de disminuir la temperatura d'entrada al *shortcut* i seguidament a la columna de destil·lació.

Arribat aquest punt, ja es pot començar a dissenyar el tren de destil·lació el qual prèviament s'hauran d'instaurar una sèrie de *shortcuts* per a la posterior implantació de les columnes.

Aleshores el *flowsheet* establert fins la justificació de la tipologia del reactor queda de la següent manera:

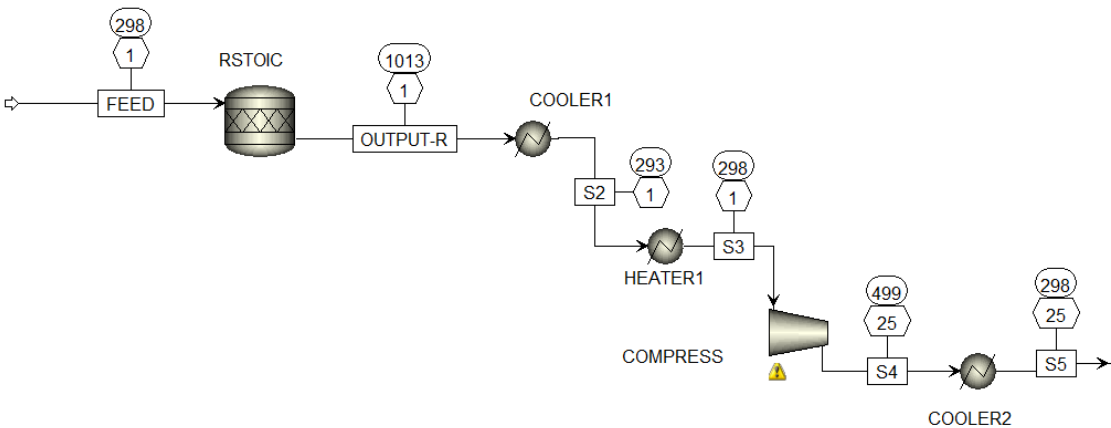


Figura 40 Flowsheet Reactor

Per poder representar el calor necessari que necessita el reactor RStoic, es necessita saber la calor que necessita la reacció de piròlisi a l'interior del reactor per tal de que es doni aquesta. Aquest paràmetre el qual el calcula Aspen, es troba a l'arbre desplegable en l'apartat *Blocks* i en el *block* del reactor, *Results en Summary*.

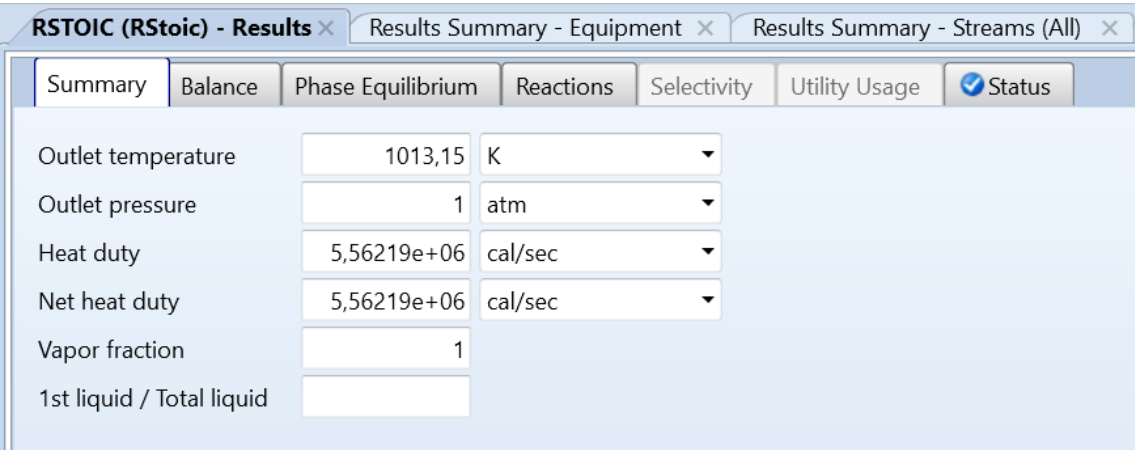


Figura 41 RStoic - Results - Summary

Els resultats que s'obtenen d'aplicar un reactor RStoic conjuntament amb el model termodinàmic POLYNRTL i amb un número de repeticions del monòmer d'etilè de 20, són els que es presenten a continuació:

| RSTOIC (RStoic) - Stream Results (Boundary) × | | | | | | Main Flowsheet × | Control Panel × | C-1 Specificat |
|---|----------------|------|--------------|--------------|-----------|------------------|-----------------|----------------|
| Material | Heat | Load | Vol.% Curves | Wt. % Curves | Petroleum | Polymers | Solids | |
| | | | | Units | FEED | OUTPUT-R | | |
| + | Mass Flows | | | kg/hr | 25000 | 25000,7 | | |
| - | Mass Fractions | | | | | | | |
| | POLY(-01 | | | | 1 | 0 | | |
| | ETHYL-01 | | | | 0 | 0,236901 | | |
| | METHA-01 | | | | 0 | 0,253625 | | |
| | ETHAN-01 | | | | 0 | 0 | | |
| | PROPY-01 | | | | 0 | 0,101552 | | |
| | CYCLO-01 | | | | 0 | 0 | | |
| | BENZE-01 | | | | 0 | 0,247311 | | |
| | TOLUE-01 | | | | 0 | 0,0390004 | | |
| | NAPHT-01 | | | | 0 | 0,0321158 | | |
| | HYDRO-01 | | | | 0 | 0 | | |
| | 1-BUT-01 | | | | 0 | 0,0894944 | | |
| | ISOBUT-01 | | | | 0 | 0 | | |
| | 1:3-B-01 | | | | 0 | 0 | | |
| | WATER | | | | 0 | 0 | | |

Figura 42 Resultats RStoic - POLYNRTL

Es pot observar que les fraccions màssiques obtingudes, les que presenten major proporció, coincideixen anàlogament amb els resultats obtinguts amb el model termodinàmic POLYSL, però fent referència en el present model, aquest ha obtingut els resultats amb una major precisió de càlcul degut al càlcul estequiomètric descrit anteriorment. El model POLYSL feia una estimació dels productes que en surten per cues del reactor, a gran escala.

Seguidament s'han d'adaptar les condicions per a poder entrar a les columnes la conseqüent composició de sortida del reactor. Per a ell s'utilitzaran elements estructurals com *cooler* per tal de refredar els corrents o en cas contrari, *heaters*.

Per tant, per finalitzar l'estudi de la tipologia de reactor es pot concloure que el model termodinàmic POLYNRTL presenta millor reacció alhora de combinar les 20 repeticions del monòmer d'etilè conjuntament amb les condicions d'operació inicials. Degut a la sèrie de càlculs que es donen per arribar a obtenir els coeficients estequiomètrics de la reacció de piròlisi a l'interior del reactor, aquest mètode presenta major exactitud alhora d'inserir els coeficients, ja que el mètode POLYSL fa una estimació dels productes de sortida i alhora dels corresponents coeficients.

6.2.8. Tren de Destil·lació

Com bé se sap, existeixen diferents tipus de columnes de destil·lació en funció de la separació que es vol obtenir. Una columna de destil·lació és aquell element estructural tancat on es realitza la separació física d'un fluid en dos o més fraccions. Aquesta separació s'obté gràcies a sotmetre el fluid a condicions de pressió i temperatura determinats al llarg de la columna. La finalitat d'aquest element és obtenir en diferents fases els compostos a separar, sempre i quan l'element més pesat (normalment el líquid) baixi per gravetat mentre que el més lleuger (en estat gasós) puja per la columna des del plat d'entrada fins a condensar a la part superior on es troba el condensador. D'aquesta manera s'obté un bon intercanvi entre fases permetent la transferència de la part gasosa del líquid que baixa a la fase gasosa que puja. El mecanisme s'optimitza al maximitzar l'àrea de contacte entre ambdues fases. Això s'aconsegueix internament gràcies a la estructura de plats que hi figuren. Més endavant s'explicarà detalladament el model pel qual es regeix una columna, Model Matemàtic d'una Columna de Destil·lació.

Inicialment s'ha fet una cerca per a saber si la mescla multicomponent presenta azeòtrops quan la composició del líquid que bull i la del vapor que es forma són iguals), ja que si es donés el cas, la separació d'aquests resultaria bastant més complicada i fins i tot en alguns casos "impossible" de separar.

Per a poder desenvolupar correctament aquesta part del projecte, prèviament a implementar els *shortcuts* i posteriorment el tren de destil·lació, però primerament s'ha de calcular la seqüència de destil·lació a seguir.

Un *shortcut* com bé se sap, és un element d'operació unitària destinat a calcular el nombre mínim de plats que aniran a la columna, el reflux mínim que haurà de passar i el nombre de plats reals de la columna. A més a més d'aquesta informació, també presenta informació referent al plat òptim d'entrada, temperatures de condensador i calderí, cabal de destil·lat, etc.

Per a aconseguir dita seqüència, primerament s'ha d'obtenir els productes a separar en funció de l'últim corrent en l'element estructural que hi hagi després de la sortida del reactor, el qual serà el corrent d'entrada al *shortcut* i en un futur, el de la columna de destil·lació (segons el *Flowsheet* dissenyat al simulador).

En Aspen Plus un shortcut es defineix com a DSTWU el qual presenta la mateixa funcionalitat que a Aspen Hysys i anàlogament passa amb les columnes de destil·lació, les qual són designades com RadFrac.

Un DSTWU opera mitjançant el mètode Winn-Underwood-Gilliland, dissenyat per a només una entrada a la columna i dues corrents de sortida. Winn estima el número d'etapes mínimes, Underwood estima el reflux mínim i Gilliland aproxima el número d'etapes reals.

Seguint les composicions de sortida del reactor, presentades en la *Figura 42*, referents a les fraccions massiques, es té la presència majoritària dels següents compostos: etilè, metà, propilè, benzè i 1-butè. Aquests són els components a separar amb les RadFrac de Aspen Plus.

Per a poder separar-los, s'ha de tindre present el seu punt d'ebullició i la volatilitat relativa de cada compost en funció del nombre de compostos presents a separar. Com a eina de resolució per obtenir la seqüència de destil·lació, s'ha establert mitjançant un seguit de càlculs a Microsoft Excel.

La seqüència s'ha definit a partir del mètode Underwood – Fenske – Gilliland, una equació que descriu el número mínim de plats de la columna (Fenske), el càlcul del reflux mínim (Underwood) en la destil·lació i , així d'aquesta manera, la seqüència que presenti el menor valor serà per la que es regirà el simulador *Aspen Plus*.

L'equació Underwood – Fenske - Gilliland és la següent:

$$1 - q = \sum_{N_c} \frac{\alpha_i \cdot x_{F,i}}{\alpha_i - \phi} \quad (64)$$

On:

q=alimentació en el seu punt de bombolla (punt d'ebullició)

α_i = volatilitat relativa del component *i*.

x_F = fracció de l'alimentació F

ϕ = arrels de l'equació d'Underwood

Quan es parla d'una mescla binària, la raó de reflux mínima presenta la següent forma:

$$r_{min} = \frac{1}{\alpha_{AB} - 1} \cdot \left(\frac{X_D}{X_E} - \alpha_{AB} \frac{1 - X_D}{1 - X_E} \right)$$

(65)

On:

- r_{min} = raó de reflux mínima
- α_{AB}= volatilitat relativa de la mescla
- X_D = fracció del destil·lat
- x_E = fracció d'extracció lateral

| | COMPONENT | ESTRUCTURE | Xf | NB | Flux (tonne/day) | Volatility Relative | Volatility |
|---|-----------|-------------------------------|--------|----------|------------------|---------------------|------------|
| A | METHANE | CH ₄ | 0,24 | 111,65 K | 67,00 | 1,03 | 1,54 |
| B | ETHYLENE | C ₂ H ₄ | 0,2000 | 169,40 K | 223,00 | 2,60 | 3,90 |
| C | PROPYLENE | C ₃ H ₆ | 0,18 | 225,60 K | 210,00 | 0,87 | 1,30 |
| D | 1-BUTENE | C ₄ H ₈ | 0,19 | 266,82 K | 120,00 | 8,33 | 12,49 |
| D | BENZENE | C ₆ H ₆ | 0,19 | 353,22 K | 80,00 | 1,00 | 1,50 |

1,00700,00

| UNDERWOOD | | | | | |
|-----------|----------|----------|--------|--------|----------|
| Vextra | A | B | C | D | E |
| A/B | - | - | 192,25 | 153,41 | 65,0667 |
| B/C | 214,1803 | - | - | 15,50 | 58,6667 |
| C/D | 19,2680 | 290,3840 | - | - | 287,7333 |
| D/E | 18,9148 | 281,0016 | 350,69 | - | - |

| Ordenació de la Separació | | | | | |
|---------------------------|--------|-------|------|-----|---------|
| | | | | | Vextra |
| Cas 1 | A-BCDE | B-CDE | C-DE | D-E | 772,63 |
| Cas 2 | A-BCDE | B-CDE | CD-E | C-D | 835,58 |
| Cas 3 | A-BCDE | BC-DE | B-C | D-E | 988,85 |
| Cas 4 | A-BCDE | BCD-E | B-CD | C-D | 1057,92 |
| Cas 5 | A-BCDE | BCD-E | BC-D | B-C | 1332,80 |
| Cas 6 | AB-CDE | A-B | C-DE | D-E | 576,08 |
| Cas 7 | AB-CDE | A-B | CD-E | C-D | 639,04 |
| Cas 8 | ABC-DE | A-BC | D-E | B-C | 789,64 |
| Cas 9 | ABC-DE | AB-C | D-E | A-B | 811,57 |
| Cas 10 | ABCD-E | A-BCD | B-CD | C-D | 1011,77 |
| Cas 11 | ABCD-E | A-BCD | BC-D | B-C | 1286,65 |
| Cas 12 | ABCD-E | AB-CD | A-B | C-D | 880,29 |
| Cas 13 | ABCD-E | ABC-D | A-BC | B-C | 1152,51 |
| Cas 14 | ABCD-E | ABC-D | AB-C | A-B | 1174,43 |

| | Vextra | |
|--------|---------|----|
| Cas 6 | 576,08 | 1 |
| Cas 7 | 639,04 | 3 |
| Cas 1 | 772,63 | 7 |
| Cas 8 | 789,64 | 2 |
| Cas 9 | 811,57 | 4 |
| Cas 2 | 835,58 | 8 |
| Cas 12 | 880,29 | 5 |
| Cas 3 | 988,85 | 10 |
| Cas 10 | 1011,77 | 11 |
| Cas 4 | 1057,92 | 12 |
| Cas 13 | 1152,51 | 6 |
| Cas 14 | 1174,43 | 9 |
| Cas 11 | 1286,65 | 13 |
| Cas 5 | 1332,80 | 14 |

| | | | | | |
|--------------|--------|-------|------|-----|---------|
| Cas 6 | AB-CDE | A-B | C-DE | D-E | 576,08 |
| Heurística 2 | ABCD-E | ABC-D | AB-C | A-B | 1174,43 |

Figura 43 Underwood de la seqüència de destil·lació amb Microsoft Excel

Dita equació, proporciona de manera numèrica el número mínim de reflux que ha de tenir la columna de destil·lació. A continuació es presenta l'equació del vapor extra:

$$V_{extra} = \frac{\alpha_E}{\alpha_E - \left(\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \cdot F_E\right)} \quad (66)$$

On:

α_E = volatilitat relativa del compost al qual s'aplica el càlcul del vapor extra

α_A = volatilitat relativa del compost que actua com a *Heavy Key*

α_B = volatilitat relativa del compost que actua com a *Light Key*

F_E = cabal màssic del compost al qual s'aplica el càlcul del vapor extra

Per poder calcular la quantitat de vapor extra en les separacions es determina a partir de les següents equacions.

Per exemple, la separació entra A i B on la quantitat de vapor necessari que ha d'aportar C és:

$$V_{extra,C} = \frac{\alpha_C}{\alpha_C - \left(\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2}\right) \cdot F_C} \quad (67)$$

Aleshores, quan s'ha calculat el vapor necessari per a cadascuna de les separacions, s'ha d'establir la heurística a seguir. En aquest apartat, en primer lloc, la primera heurística, és aquella que es regeix pel vapor extra calculat anteriorment com es pot observar en la *Figura 43*.

En segon lloc, també es pot regir el tren de destil·lació per una heurística diferent, com pot ser pel mètode de separar al final els compostos que presentin menor diferència de volatilitat relativa.

Segons les dues heurístiques es desenvolupa el tren de destil·lació, per a fer-ho. Com bé s’ha enunciat anteriorment, cal dissenyar el tren de destil·lació amb *shortcuts* per a implementar posteriorment les columnes de destil·lació amb les condicions obtingudes en aquests.

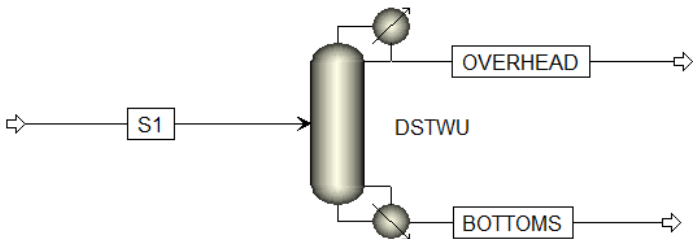


Figura 44 Shortcut in Aspen Plus

Com es pot apreciar a la figura anterior, el shortcut presenta una estructura en forma de vessel amb dues sortides, una per caps i una altra per cues, per on surten els respectius productes i una entrada, ja que és un model simple de destil·lació. Més endavant es presentarà el model d’una columna de destil·lació la qual presenta anàlogament la mateixa estructura, però amb un funcionament diferent.

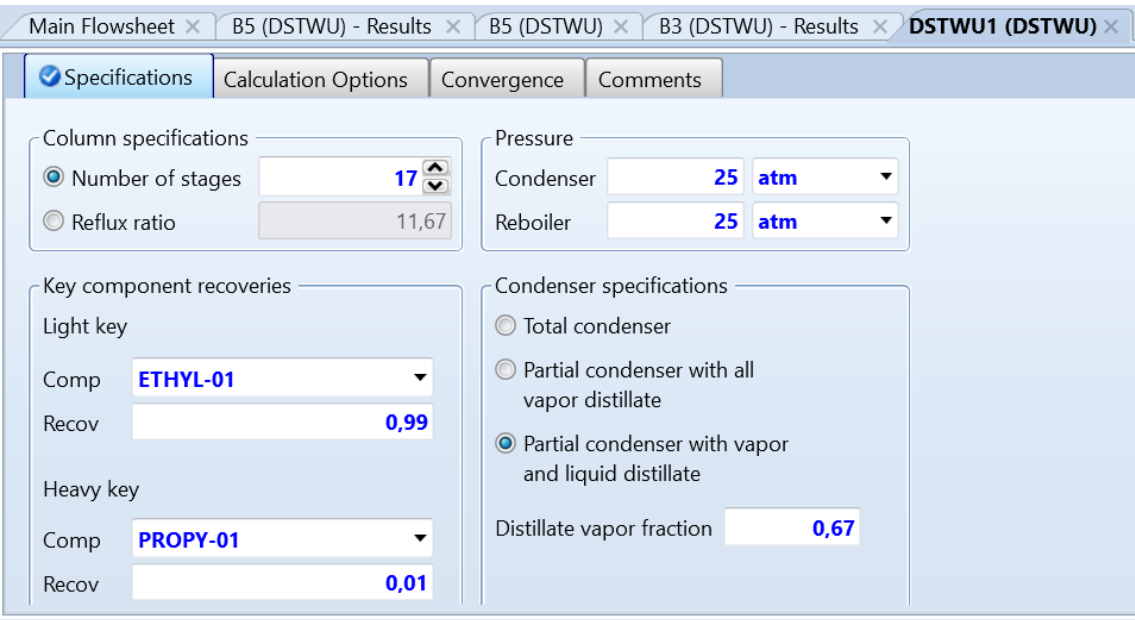


Figura 45 Interface DSTWU - Specifications

La *interface* que presenta el *shortcut* en quan a especificacions, és la que es mostra en la figura anterior on en aquest cas, a las especificacions de la columna, es pot escollir entre el número de plats, el rati de reflux o els dos si es tenen.

El número de plats de la columna són calculats anteriorment a partir de Aspen Hysys, ja que de partida no es poden obtenir de cap a manera a menys que es faci una estimació a gran escala. Quan es té els plats i el rati de reflux, es pot passar a designar els components claus de la columna. El *Light Key* és el component lleuger de la columna, quasi sempre en forma de gas, el qual sortirà per caps i el *Heavy Key* és el que sortirà per cues, el component pesat de la mescla. Aquest últim, majoritàriament surt en forma de líquid.

Seguidament, s'ha d'especificar el *Recovery*, el tant per cent que es vol recuperar de cada component, tant per dalt com per baix.

Per altra part, s'ha d'especificar la pressió a la que treballarà tant el condensador com el calderí. Dita pressió serà la mateixa que la que presenta el corrent d'entrada al *shortcut*, en aquest cas. Si es volgués es podria ficar una variació de pressió, ΔP entre les dues pressions.

Per finalitzar les especificacions, cal dir-li a l'Aspen quin tipus de condensador utilitzarà, si aquest operarà de forma que condensi parcialment i obtingui tant líquid com vapor o tot vapor o tot líquid. Aquesta especificació dependrà de la fase o fases que presenti el corrent d'entrada al DSTWU. En aquest cas com en el corrent d'entrada hi ha tant líquid com vapor, el condensador serà parcial amb destil·lats de les dues fases. També s'ha de dir-li la fracció de vapor en el destil·lat en el cas que el corrent d'entrada presenti parcialment vapor.

Les altres pestanyes referents al DSTWU no presenten ara per ara cap interès per al procediment a seguir.

Aleshores, es pot construir el model amb l'ajut dels shortcuts, reactor i heaters i coolers. Per tant, el PFD (Process Flow Diagram) queda de la següent manera:

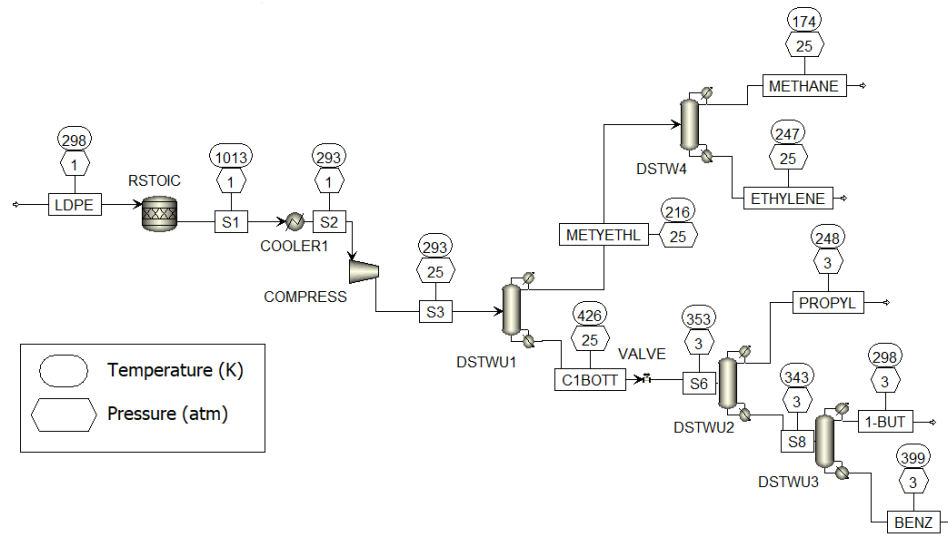


Figura 46 PFD Procés Shortcuts

Per altra banda, es procedeix a desenvolupar el diagrama anterior, però ara, substituint els shortcuts per les columnes de destil·lació. Arribat aquest punt metodològic, les columnes no presenten tanta senzillesa com els DSTWU, ja que en aquestes s'han d'especificar i alhora afegir més variables de les que es presenten per defecte al software, les quals, algunes no són tant previsibles com les anteriors.

Per a començar, en una columna de destil·lació s'ha d'especificar el tipus de càlcul que vol que es segueixi a la columna. En aquest cas es vol que el càlcul sigui d'equilibri, ja que s'ha de donar l'equilibri L-V a cada plat de la columna.

Seguidament s'introdueix el número de plats, el tipus de condensador i el tipus de calderí. El calderí serà de tipus *Kettle*, és a dir, tipus bullidor. A continuació s'especifica el tipus de fases per al qual es vol l'equilibri de plats, en aquest cas, L-V, degut a que només es tenen dues fases en el corrent d'entrada. També s'ha d'especificar la convergència de la columna que en aquest cas serà de tipus *Standard*.

A més a més, per a que tingui sentit la columna, s'ha de designar les condicions d'operació d'aquesta. En primer lloc es pot escollir entre una sèrie de variables de la columna, però com bé se sap, una columna de destil·lació ve donada o està regida per dos graus de llibertat. Per a seguir la metodologia fins ara, s'escull el Distillate rate i el Reflux ratio, però podrien ser unes altres de la llista desplegable que presenta Aspen.

The screenshot shows the 'C-1 (RadFrac)' configuration window with the 'Configuration' tab selected. The 'Setup options' section includes a dropdown for 'Calculation type' set to 'Equilibrium', a 'Number of stages' spinner set to 17, and dropdowns for 'Condenser' (Partial-Vapor), 'Reboiler' (Kettle), 'Valid phases' (Vapor-Liquid), and 'Convergence' (Standard). The 'Operating specifications' section has 'Distillate rate' set to 11657.8 kg/hr and 'Reflux ratio' set to 1.86, both on a 'Mass' basis. A 'Free water reflux ratio' is set to 0. A 'Design and specify column internals' button is at the bottom.

Figura 47 Specifications Distillation Column

Seguidament s'ha d'analitzar la pestanya *Streams*, ja que en aquesta, figura el plat d'entrada a la columna, i de quina manera ho fa. Anàlogament, també s'ha de seleccionar els plats de sortida que presenta la mateixa i en quina fase es donen, cosa que rau en el tipus de condensador implantat.

The screenshot shows the 'C-1 (RadFrac)' Streams window. It contains three tables: 'Feed streams', 'Product streams', and 'Pseudo streams'.

| Name | Stage | Convention |
|--------|-------|------------|
| C1FEED | 8 | On-Stage |

| Name | Stage | Phase | Basis | Flow | Units | Flow Ratio | Feed Specs |
|--------|-------|--------|-------|------|-------|------------|------------|
| C1DIST | 1 | Vapor | Mass | | kg/hr | | Feed basis |
| C1BOTT | 17 | Liquid | Mass | | kg/hr | | Feed basis |

| Name | Pseudo Stream Type | Stage | Internal Phase | Reboiler Phase | Reboiler Conditions | Pumparound ID | Pumparound Conditions | Flow | Units |
|------|--------------------|-------|----------------|----------------|---------------------|---------------|-----------------------|------|-------|
|------|--------------------|-------|----------------|----------------|---------------------|---------------|-----------------------|------|-------|

Figura 48 Distillation Column - Streams

Després de definir la configuració de la columna i els corrents d'entrada i sortida, s'ha de definir la pressió a la que es vol que operi la columna. Per a això, s'ha de definir per a on es vol injectar la pressió. En aquest cas, es vol tant per dal com per baix *Top/Bottom* i en quin escenari fer-ho. Es selecciona la pressió que inicialment s'ha donat al *shortcut*.

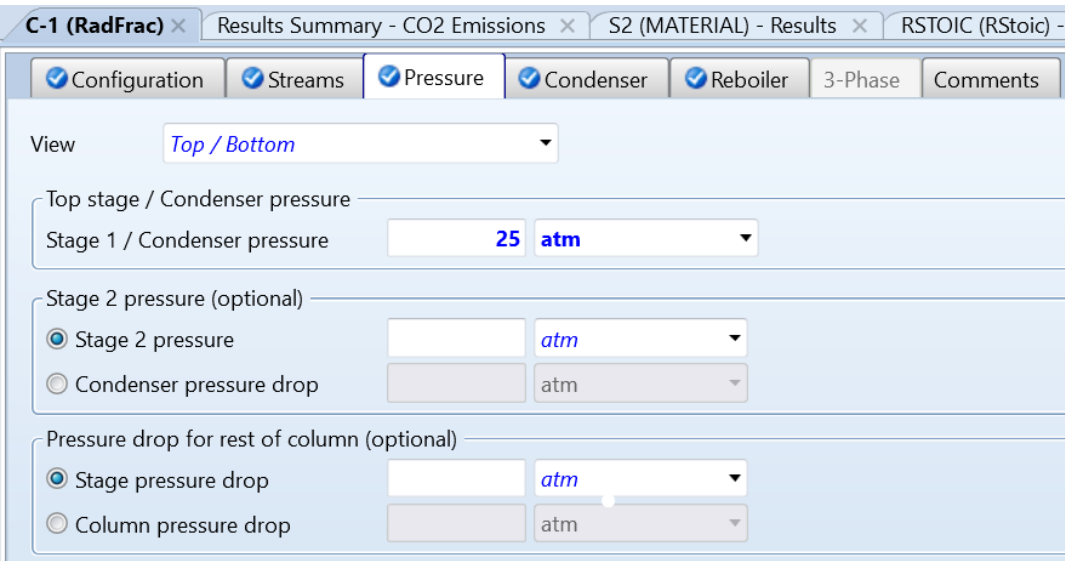


Figura 49 Distillation Column – Pressure

Les altres dues pestanyes, *Condenser* i *Reboiler*, es deixen per defecte a menys que es vulgui modificar algun paràmetre d'aquests dos, però en principi no s'han de modificar les variables d'inici.

Seguidament, després d'haver definit tota la sèrie de paràmetres anterior, queda implantar les especificacions de disseny. En aquestes es presenten el tipus de variables per a poder seleccionar quins components són el *Heavy Key* i el *Light Key* a més a més d'assignar per quin corrent de sortida són presents aquests i quina variable els designa a cadascun. Aquesta finestra apareix en el desplegable de *Specifications*.

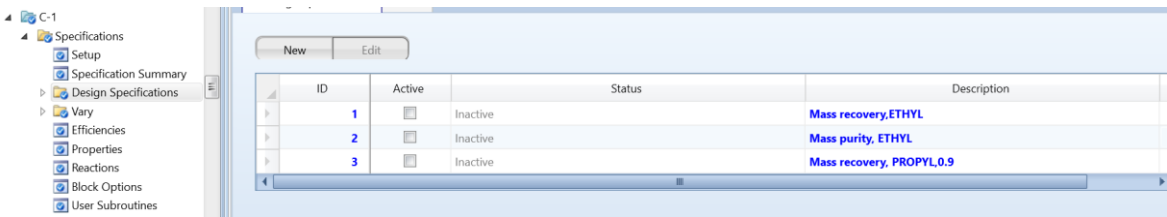


Figura 50 Distillation Column - Design Specifications

Per a inserta una nova especificació de disseny, primerament s'ha de saber quins compostos cal separar a la columna. En aquest cas es separa etilè de propilè ja que el propilè actua com a *HK* i l'etilè com a *LK*, segons *Underwood*.

Primerament s'ha d'escollir el tipus d'especificació de disseny, en aquest cas, es vol la recuperació màssica del component clau amb el seu *target* (valor) corresponent.

També es presenta el cas en que l'especificació de disseny és la puresa del component que es vol en qüestió (*Mass purity*) a on aquest també se li assigna un *target* el qual es presenta en base a u, però fa referència al tant per cent, anàleg a la recuperació massica del component.

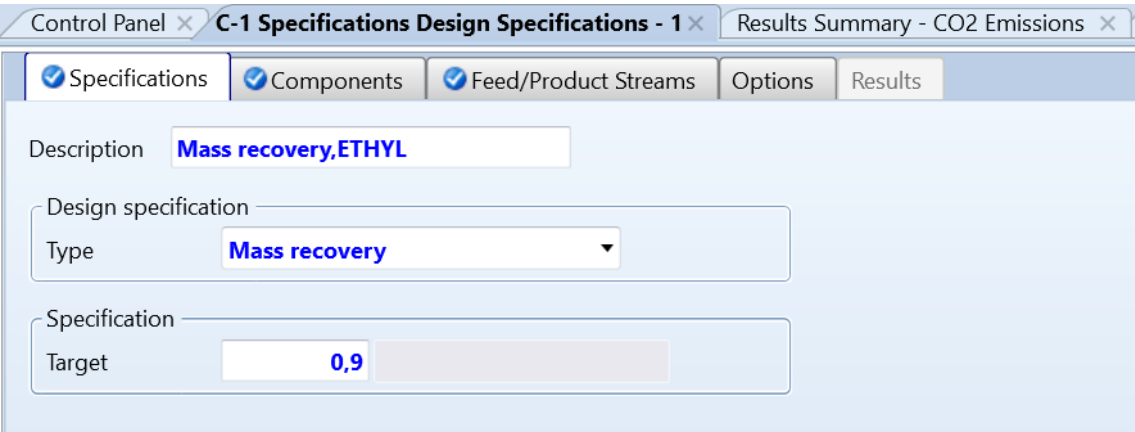


Figura 51 Distillation Column - Design Specifications – Specifications

Després d'especificar el tipus d'especificació de disseny del component clau i el seu *target*, s'ha de procedir a designar quin compost porta a terme aquesta acció.

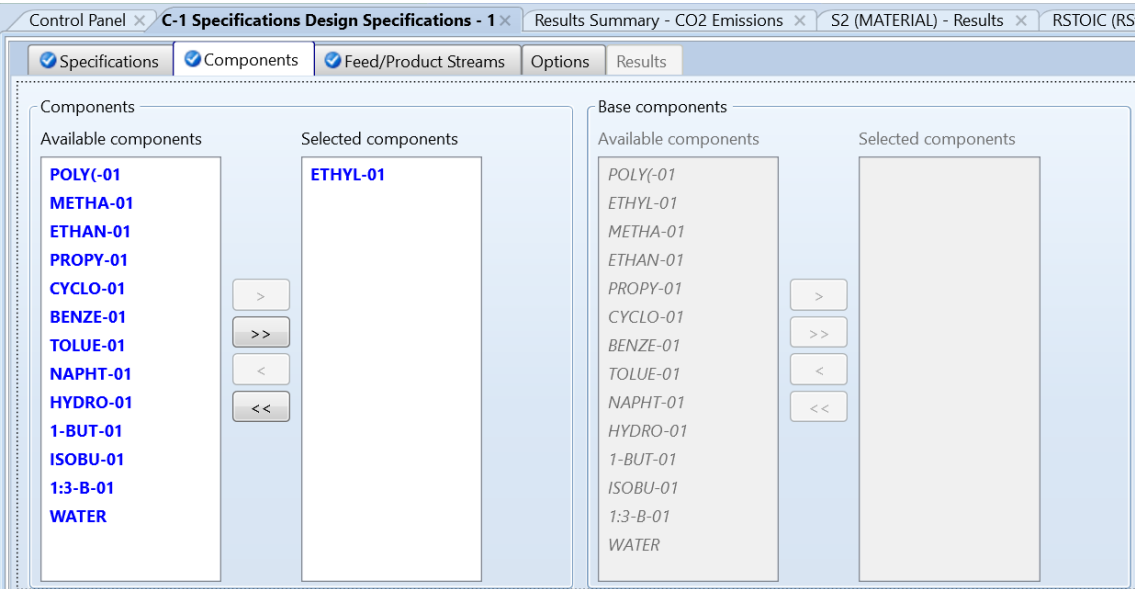


Figura 52 Distillation Column - Design Specifications – Components

En aquest punt, només s'ha d'especificar el component clau al qual es vol que s'apliquin les especificacions anteriors. Per últim, s'ha d'escollir el corrent el qual hi és present dit component i per quin obtindrem la sortida d'aquest.

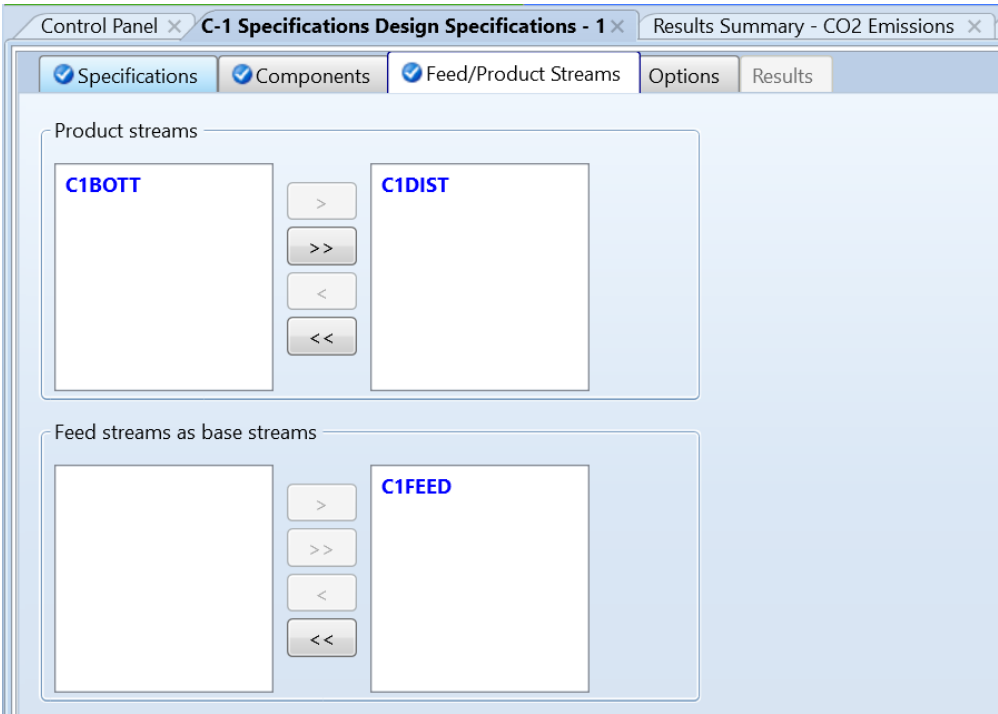


Figura 53 Distillation Column - Design Specifications7 - Feed/Product Streams

En aquesta pestanya s'especifica el corrent del qual prové, *Feed Streams as base streams*, C1FEED, en aquest cas i pel qual es desitja que surti aquest, *Product streams*, C1DIST, ja que volem que el component lleuger, en aquest cas, l'etilè, s'obtingui per caps.

Finalment, abans de fer córrer el simulador, s'ha de designar les variables de l'escenari, que venen a ser, els dos graus de llibertat esmentats anteriorment.

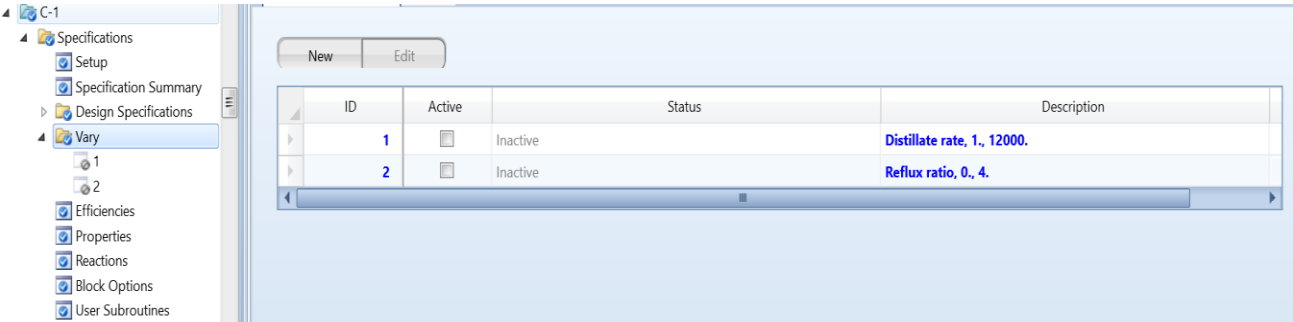


Figura 54 Distillation Column - Design Specifications - Vary

Per una banda es té el primer grau de llibertat, que en aquest escenari s'ha escollit el *Distillate rate*, on se li apliquen els límits entre el qual està restringida aquesta variable.

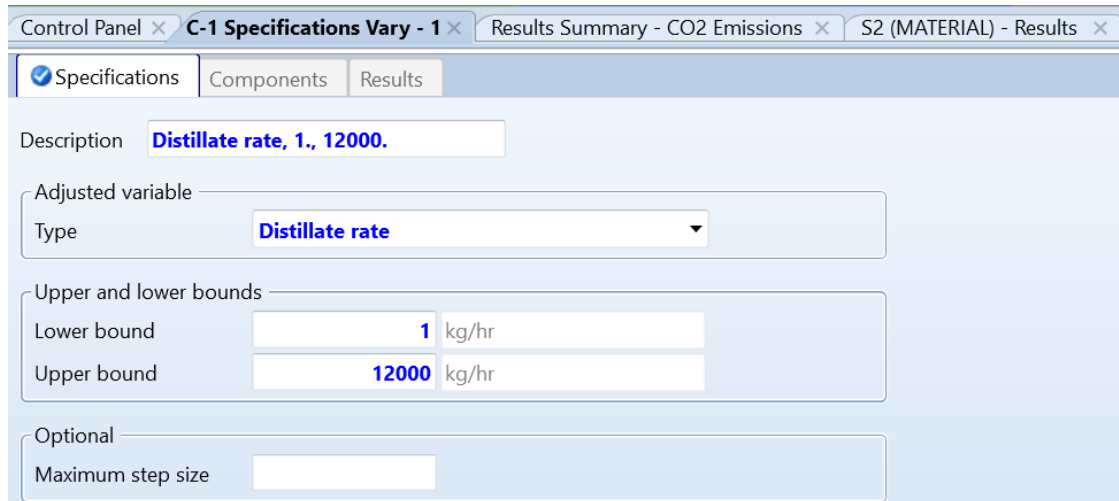


Figura 55 Distillation Column - Design Specifications – Vary – Specifications – Distillate rate

L'ajustament de la variable ens retorna el tipus de variable que s'introdueix com a grau de llibertat. Es té un ampli ventall d'aquestes, però s'ha escollit el cabal de destil·lat degut a que es vol obtenir el cabal de destil·lat anàleg al que presenta el shortcut creat anteriorment.

Per a ell, s'ajusta el *Lower bound* (el límit inferior) i el *Upper bound* (el límit superior), ja que sinó, Aspen no sap en quin interval ha d'iterar per obtenir els resultats.

A continuació, per poder acabar de dissenyar la columna, com no s'entra en matèria de disseny intern d'aquesta, ja que és bastant feixuc i alhora en aquest model no interessa modificar les condicions internes de la columna, només cal definir l'últim grau de llibertat. Per a ell, s'ha escollit el *Reflux ratio* degut a les condicions que s'obtenen al *shortcut* podem aproximar més el funcionament i els resultats per a la columna. S'introdueix un interval també a causa de que la columna no pot estar calculant $n+1$ vegades els equilibris líquid-vapor de la mateixa, ja que si es dones el cas, aquesta iteraria infinitament i no s'obtindria cap resultat.

Control Panel × C-1 Specifications Vary - 2 × Results Summary - CO2 Emissions × S2 (

Specifications Components Results

Description **Reflux ratio, 0., 4.**

Adjusted variable

Type **Reflux ratio**

Upper and lower bounds

Lower bound **0**

Upper bound **4**

Optional

Maximum step size **1**

Figura 56 Distillation Column - Design Specifications - Vary - Reflux ratio

En aquest cas, també se li aplica el *Lower bound* i el *Upper bound*, però no el màxim d'amplada de cada pas que ha de fer en cada iteració per obtenir el reflux en cada plat.

Quan s'ha introduït totes les variables esmentades anteriorment, ja es pot procedir a simular el procés. S'espera que s'obtinguin com bé s'ha predit a partir de la seqüència de destil·lació calculada anteriorment, tant en Excel com en Aspen Hysys amb els *shortcuts*, els productes desitjats en cada sortida de les columnes.

Seguidament d'obtenir el PFD ja amb tot el procés complet, s'ha de fer córrer el cas amb l'ajut de la tecla F4 o donant-li al botó *Next* ubicat a la capçalera de la *interface* del simulador.

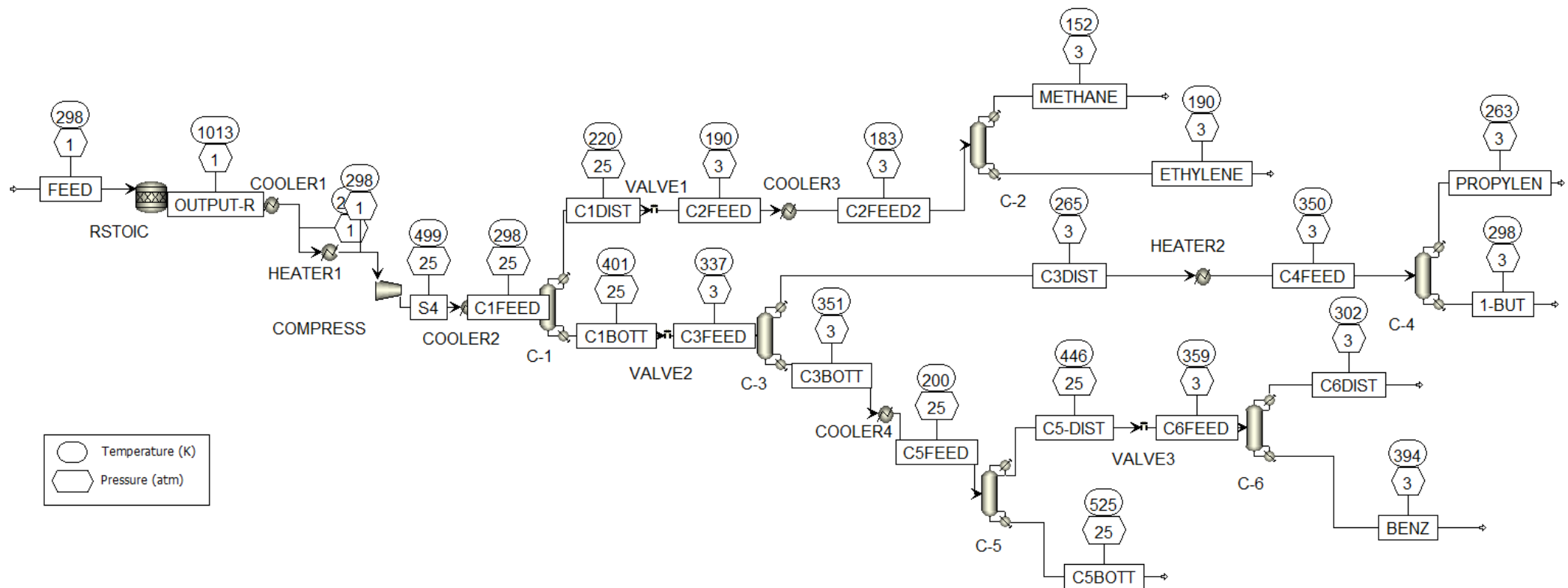


Figura 57 PFD Polyethylene Pyrolysis Process

Taula 13 Recull dels resultats de destil·lació

| | OUTPUT REACTOR | METHANE | ETHYLENE | PROPYLENE | 1-BUTENE | BENZENE | C5BOTT | C6BOTT |
|--------------------------|-------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| PHASE | Vapor Phase | Vapor Phase | Liquid Phase | Vapor Phase | Liquid Phase | Liquid Phase | Liquid Phase | Vapor Phase |
| TEMPERATURE (K) | 1013,15 | 152,4926671 | 190,3811937 | 263,3662054 | 298,2181333 | 394,1562719 | 524,851047 | 301,501197 |
| PRESSURE (ATM) | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 25 | 3 |
| MOLAR VAPOUR FRACTION | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| MOLAR LIQUID FRACTION | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| POLY(-01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ETHYL-01 | 0,236901086 | 1,48E-01 | 0,999399006 | 1,52E-01 | 4,62E-07 | 4,70E-10 | 1,25E-09 | 3,39E-04 |
| METHA-01 | 0,25362502 | 0,852050401 | 6,01E-04 | 8,19E-05 | 1,28E-11 | 5,06E-17 | 7,45E-19 | 3,64E-08 |
| ETHAN-01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PROPY-01 | 1,02E-01 | 2,07E-18 | 2,09E-07 | 0,632772719 | 7,52E-04 | 1,82E-07 | 1,13E-05 | 1,15E-02 |
| CYCLO-01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BENZE-01 | 2,47E-01 | 0 | 0,00E+00 | 3,62E-13 | 2,95E-06 | 9,78E-01 | 7,22E-01 | 0,01127096 |
| TOLUE-01 | 3,90E-02 | 0 | 0,00E+00 | 4,24E-19 | 3,16E-10 | 2,20E-02 | 1,48E-01 | 3,05E-07 |
| NAPHT-01 | 3,21E-02 | 0 | 0 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,000149902 | 1,26E-01 | 8,19E-19 |
| HYDRO-01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1-BUT-01 | 8,95E-02 | 3,05E-34 | 3,57E-14 | 2,16E-01 | 0,999244798 | 0,000154407 | 0,00391398 | 0,97693176 |
| ISOBU-01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1:3-B-01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WATER | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



En la taula anterior es presenten els resultats referents a les diferents destil·lacions que s'han donat en el procés de piròlisi del polietilè. Per tal d'analitzar els resultats obtinguts, es farà ús de les gràfiques obtingudes a partir de Aspen Plus amb les quals es pot representar les variables dependents en front de les independents, i així obtenir únicament aquelles dades que són de gran rellevància.

Podem observar en la *Taula 13* que la sortida del reactor RStoic presenta una alta barreja dels components a separar, però a la vegada obtenint unes fraccions màssiques nul·les en certs components. Això es degut a la cinètica de la reacció i a les condicions d'operació del reactor.

A més a més de presentar les fraccions màssiques es detallen els detalls d'operació com són la temperatura, pressió, la fracció molar de líquid i de vapor que presenten els corrents i la fase en que surten.

Es pot veure que els productes que presenten uns coeficients estequiòmètrics molt baixos o nuls posteriorment en la sortida del reactor presenten unes fraccions màssiques nul·les. Per aquest motiu, en les conseqüents destil·lacions, també presenten valors nuls o quasi nuls, de l'ordre de 10^{-23} .

Seguidament, a les columnes de destil·lació, on s'han especificat de manera com es presenten a la *Figura 51* i *Figura 54* s'obté una fracció màssica alta. Això es una bona indicació de que la destil·lació s'ha portat a terme correctament, podent així separar els productes desitjats.

La següent figura adjunta mostra una comparativa referent a la *Figura 57*:

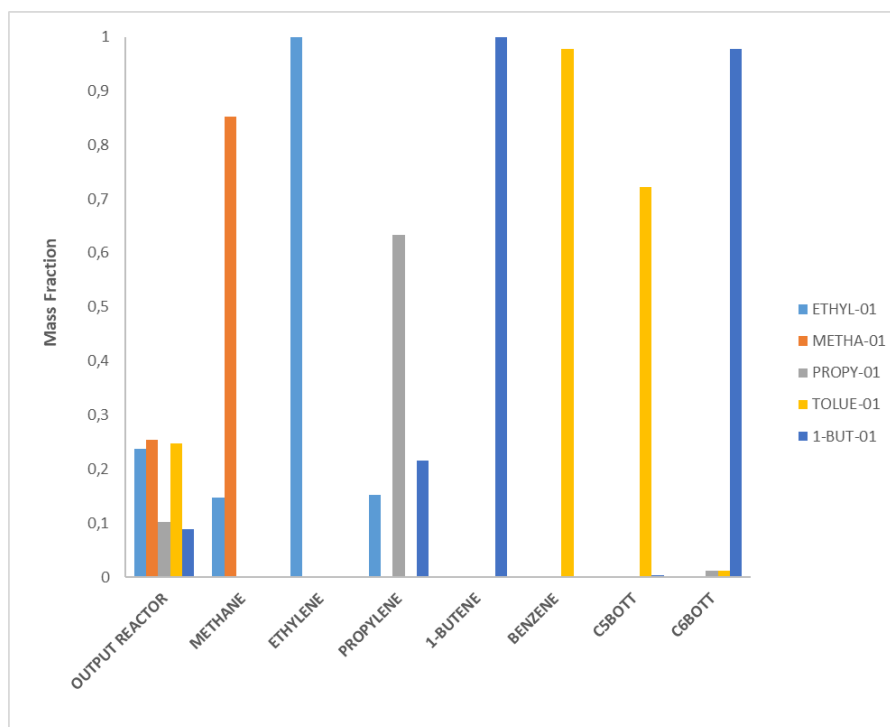


Figura 58 Results of Distillation Columns

La figura anterior mostra la sortida dels productes de destil·lació referents a les columnes implantades en el model en Aspen Plus en estat estacionari.

Es pot veure que a la sortida del reactor (*Output Reactor*) hi figura una mescla de tots els components a separar, els que presenten major proporció, en quant a fracció massica. A la primera columna, el destil·lat és una mescla entre metà i etilè, però en aquest cas no s'acaba de separar correctament degut a la gran quantitat de components presents i per aquest motiu, es du a terme una segona destil·lació per obtenir de manera separada i eficient cada compost. Per tant, s'obté una fracció massica referent a metà del 0,999, un valor pel qual ens indica que la destil·lació s'ha portat a terme correctament. Aquest producte s'obté per caps de la columna. Seguidament, per cues surt l'etilè amb una fracció massica de 0,84.

Per al destil·lat de la tercera columna, torna a passar el mateix, que s'obté a la vegada una mescla entre propilè i 1-butè. Per aquest motiu s'insereix una altra columna per a tornar a destil·lar els dos productes resultants de la primera. Amb la conseqüent destil·lació, s'obté un destil·lat de propilè de 0,992 en fracció massica. Això indica que per caps, en aquest cas, només sortirà propilè, i per cues, sortirà la resta, és a dir 1-butè en aquest cas. Aquest últim presenta una fracció massica igual a 0,999.

En quant a la cinquena columna, per caps surt una altra barreja la qual hi figuren en major proporció, una mescla entre etilè, propilè i 1-butè. Tots aquets destil·lats en els quals hi figuren mescles amb tres o més compostos, es degut als cabals de destil·lats aplicats en les especificacions de la columna. Això fa que siguin presents diversos compostos que no haurien de ser-hi, ja que una columna amb un major reflux les composicions massiques augmenten com es pot veure a la figura següent:

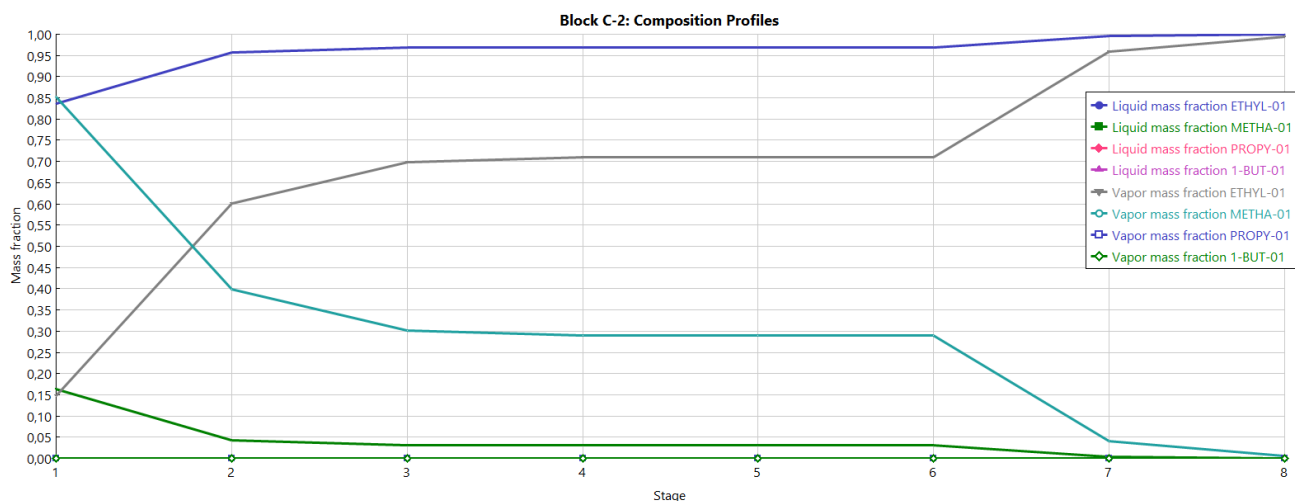


Figura 59 Distillation Column - Results - Mass Fraction vs Stage

A la vegada que s'obtenen els resultats de destil·lació, també es pot representar les condicions d'operació de la columna en front d'alguna variable d'interès. Una d'aquestes, seria la temperatura, observar com varia en funció del nombre de plats o etapes a l'interior de la columna. Per a això, es representa un exemple de perfil de temperatura en front dels plats de la columna C-2 referent a la separació entre metà i etilè:

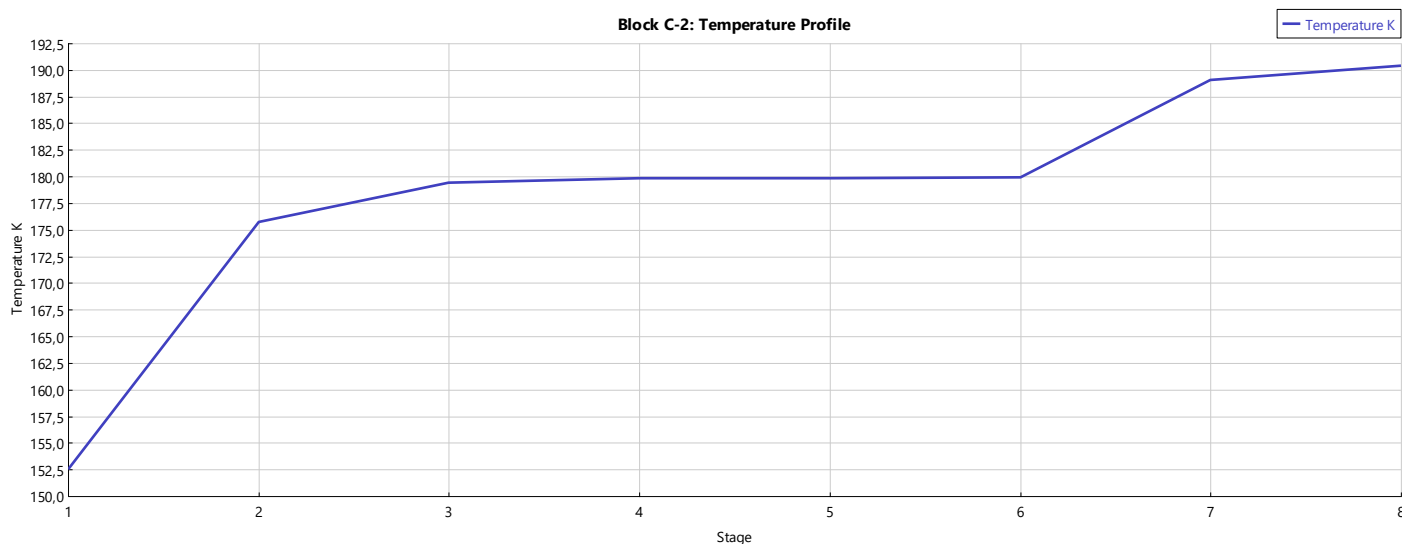


Figura 60 Temperature Profile vs Stage - Column C-2

Es pot comprovar que a mesura que entra el fluid a l'interior de la columna, la temperatura va augmentant, però sense fer-ho de manera lineal ni exponencial, sinó de manera progressiva, degut a que la pressió es constant a tota la columna i per tant a cada plat d'equilibri L-V.

Una altra manera de presentar els resultats de les columnes, és mitjançant les taules de composició (aquesta sent màssica o molar, segons la base que s'apliqui) en funció del nombre de plats o etapes.

Taula 14 Results Distillation Column C-2 - Mass Fraction vs Stage

| Stage | ETHYL-01 | METHA-01 | PROPY-01 | 1-BUT-01 |
|-------|----------|-------------|----------|----------|
| 1 | 0,83632 | 0,16368 | 1,19E-15 | 1,32E-29 |
| 2 | 0,956418 | 0,0435818 | 5,00E-14 | 1,68E-26 |
| 3 | 0,968137 | 0,0318635 | 1,67E-12 | 1,50E-23 |
| 4 | 0,969392 | 0,0306078 | 5,45E-11 | 1,30E-20 |
| 5 | 0,969528 | 0,0304719 | 1,77E-09 | 1,12E-17 |
| 6 | 0,969543 | 0,0304571 | 5,76E-08 | 9,60E-15 |
| 7 | 0,995664 | 0,00433548 | 5,97E-08 | 9,22E-15 |
| 8 | 0,999399 | 0,000600785 | 2,09E-07 | 3,57E-14 |

En aquesta taula es pot veure com va augmentant la fracció màssica del component *LK* de la mescla. A la vegada que aquest va augmentant, a causa de que s’ha especificat la seva puresa anteriorment en la finestra d’especificacions de disseny, a l’augmentar aquesta, les fraccions màssiques de la resta també augmenten però de manera menys progressiva, ja que el propòsit es obtenir en major proporció els productes de destil·lació.

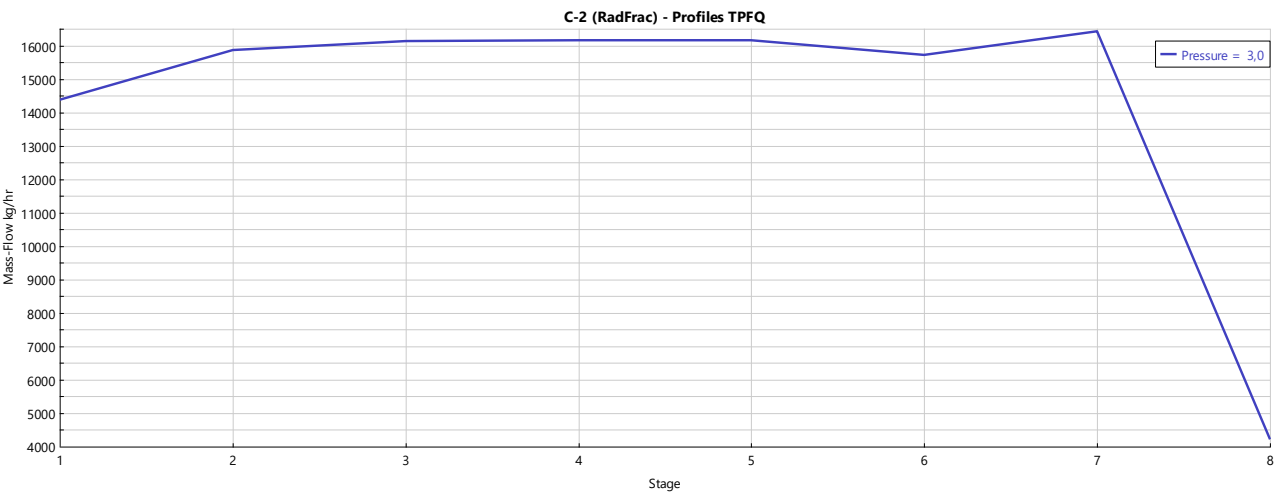


Figura 61 Distillation Column C-2 – Mass Flow Profile vs Stage

A la figura mostrada anteriorment, es pot veure l’evolució del cabal màssic a mesura que va entrant a la columna. Es pot veure una pronunciada disminució del cabal quan aquest arriba al setè plat, degut a que el vuitè n’és l’últim i és en aquest on disminueix, en la transició del plat a causa de que una part d’aquest caudal torna a la columna gràcies al reflux que presenta aquesta.

C-2 (RadFrac) - Pressure - Plot C-2 (RadFrac) - Profiles RSTOIC (RStoic) - Stream Resu

TPFQ Compositions **K-Values** Hydraulics Reactions Efficiencies Properties Ke

View Vapor-Liquid ▾

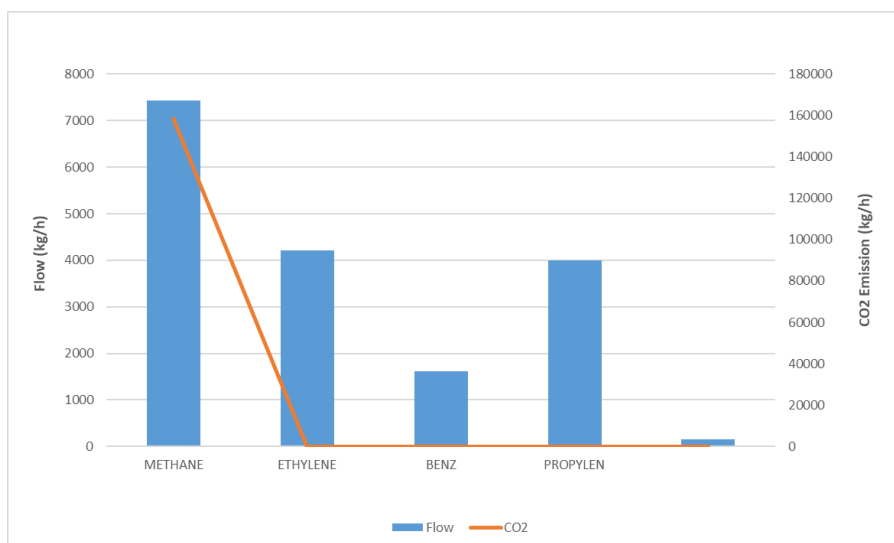
| | Stage | ETHYL-01 | METHA-01 | PROPY-01 | 1-BUT-01 |
|---|-------|----------|----------|------------|-------------|
| ▶ | 1 | 0,121243 | 3,56763 | 0,00118993 | 1,57827e-05 |
| ▶ | 2 | 0,500242 | 7,27177 | 0,0124909 | 0,000413847 |
| ▶ | 3 | 0,602371 | 7,90887 | 0,0170382 | 0,00063504 |
| ▶ | 4 | 0,614684 | 7,97924 | 0,0176254 | 0,000665412 |
| ▶ | 5 | 0,616036 | 7,98689 | 0,0176904 | 0,000668797 |
| ▶ | 6 | 0,616183 | 7,98772 | 0,0176975 | 0,000669166 |
| ▶ | 7 | 0,936839 | 9,29546 | 0,0358493 | 0,00177167 |
| ▶ | 8 | 0,991245 | 9,32871 | 0,0394587 | 0,00202275 |

Figura 62 Distillation Column - Results - K Values

Un paràmetre important també és el valor de la volatilitat de cada component a mesura que van augmentant els plats. D'aquesta forma *Aspen Plus* permet “visualitzar” en una columna de destil·lació com van variant els *K Values* de cada compost a l’interior de la columna.

Per tal de poder analitzar correctament els resultats, es farà un anàlisi de sensibilitat del procés. Amb l’ajut del simulador, el qual ens proporciona en aquesta versió l’obtenció de dades d’impacte ambiental com n’és el cas amb el CO₂ , es farà un estudi d’impacte mediambiental referenciat al procés descrit anteriorment, *Anàlisi del Cicle de Vida*.

Gràcies a *Aspen Plus* es pot obtenir la quantitat en termes de cabal màssic referent a la producció de diòxid de carboni que s’està emetent a l’atmosfera degut al procés de piròlisi del polietilè. Dita variable és de gran interès ja que posteriorment a la destil·lació, s’ha de dur a terme l’anàlisi del cicle de vida del procés, i per tant, aquestes emissions de CO₂ resultaran molt útils per realitzar dit anàlisi, en el següent apartat es detallarà en qüestió tota la metodologia emprada per a desenvolupar l’impacte ambiental que dur associat el procés de piròlisi.



La producció de CO₂ és veu summament afectada en la producció de metà, ja que és el principal destil·lat el qual emet més quantitat de CO₂ a l'atmosfera. Per contrapartida, però alhora essent aquesta positiva, la producció de CO₂ en els següents corrents, no és tan agreujant com en el primer cas, ja que posteriorment podem parlar d'emissions de l'ordre de 10⁻⁸ kg/h.

6.3. Anàlisi del Cicle de Vida

6.3.1. Introducció

En aquest apartat es detalla l'anàlisi del cicle de vida (ACV) del procés de piròlisi associat al procés de revalorització del polietilè.

En primer lloc, s'ha de fer esment a la definició del terme LCA. Segons la norma UNE-EN ISO 14040 ('AENOR Norma UNE-EN ISO 14040:2006', 2006) referent a la Gestió Ambiental i en concret a l'Anàlisi del Cicle de Vida es defineix aquest com una tècnica que tracta els aspectes mediambientals i els impactes ambientals potencials al llarg de la vida d'un producte o procés a partir de:

- La recopilació d'un inventari amb les conseqüents entrades i sortides rellevants del sistema del producte (producte o procés, segons el cas).
- Avaluació dels impactes potencials mediambientals associats a les entrades i sortides enumerades en un inventari.
- Interpretació dels resultats de les diferents fases d'anàlisi de l'inventari i avaluació de l'impacte d'acord amb els objectius d'estudi.

El LCA associat al sector industrial, el qual n'és el cas, presenta diferents aplicacions segons l'ús intern o extern que es tingui:

- a) Com a ús intern es presenten les següents funcions:
 - Aplicació com a eina per a la planificació d'estratègies mediambientals.
 - Selecció d'alternatives de gestió de residus.
 - Eina de decisió en la fase de disseny de nous productes.
 - Comparació final de productes equivalents.
 - Comparació de les diferents opcions dins d'un mateix procés amb l'objectiu de minimitzar l'impacte ambiental associat.
 - Eina per a la identificació de processos, components i sistemes els quals el seu impacte ambiental contribueixi de manera significativa.
 - Avaluar els efectes produïts pel consum de recursos en les instal·lacions.

b) Com a ús extern:

- Millora de la imatge i *marketing* ambiental.
- Desenvolupament de programes d'investigació.
- Proporcionar informació complementària a la administració per a la regulació i reducció de determinats compostos/productes.
- Exercir pressió sobre els proveïdors.

Primerament, s'ha de definir la tipologia a seguir, la qual s'ha escollit segons el tipus de procés que es du a terme. En el present cas, *cradle to gate*, on aquest escenari només considera el cicle de vida des de l'obtenció i condicionament de les matèries primeres fins al final del procés que es du a terme a l'empresa, indústria, comerç, etc.

Com bé indica el nom de *cradle to gate* això vol dir que l'anàlisi que s'estableix avarca des de l'obtenció del polietilè fins que es converteix en el procés de piròlisi en diferents productes obtinguts al final d'aquest.

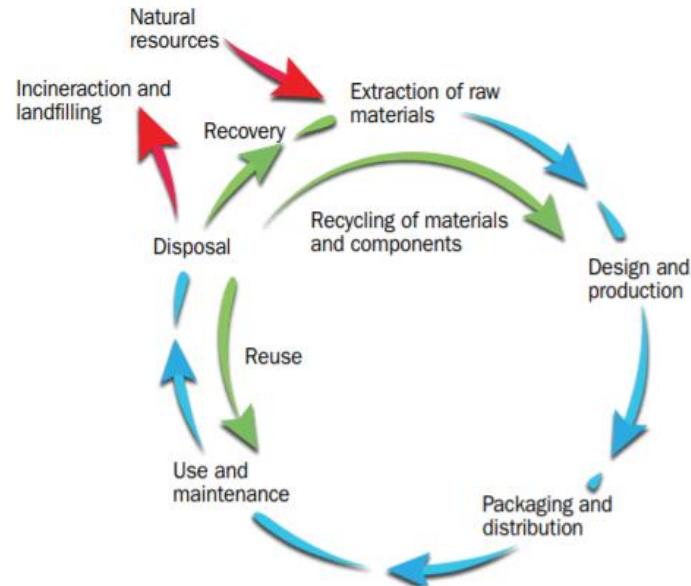


Figura 63 Esquema circular del cicle de vida d'un producte
Font: (Dong et al., 2018)

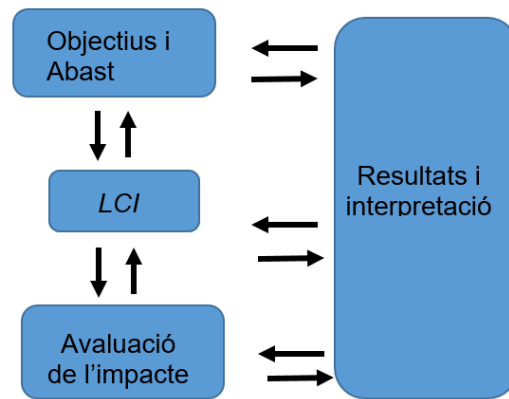


Figura 64 Fases d'un LCA

6.3.2. Objectiu i Abast

En aquest apartat es defineix el tema d'estudi establint la unitat funcional, la qual descriurà la funció principal del sistema analitzat.

L'objectiu d'estudi és la realització de l'avaluació del cicle de vida dels productes i processos que intervenen en el procés de revalorització del polietilè mitjançant la piròlisi. Com a unitat funcional s'utilitza kg/kg de polietilè desfet.

6.3.3. Anàlisi de l'inventari

Constitueix la segona fase del LCA la qual compren l'obtenció de dades per a identificar i quantificar tots els impactes ambientals adversos associats a la unitat funcional. Per a ell, s'elabora una llista quantificada de tots els fluxos entrants i sortints del sistema durant la seva vida útil, els quals són extrets del medi ambient o bé, emesos per ell. A més a més, s'ha de calcular els requeriments energètics i materials del sistema i l'eficiència energètica dels seus components, així com les emissions produïdes en cada un dels processos i sistemes. Aquest apartat, a vegades pot ser el més feixuc i alhora complicat d'obtenir les dades reals associades.

La creació de tots els processos són fruit d'un bon inventari on s'adhereixen les sortides i entrades de tots els fluxos del sistema en estudi. En aquest apartat també són inclosos els recursos o materials en brut, l'energia segons el tipus, l'aigua utilitzada i les emissions per aire, mar o terra per substància implicada.

Per a realitzar el LCI, s'ha construït la taula següent per poder quantificar en el software SimaPro les entrades i sortides del procés:

Taula 15 Inventari LCA

Entrades conegudes des de la tecnosfera (materials/combustibles)

| |
|--|
| Natural gas, high pressure {Europe without Switzerland} market group for APOS, S |
| Steel, chromium steel 18/8 {GLO} market for APOS, U |
| Chemical, inorganic {GLO} market for chemicals, inorganic APOS, U |
| Chemical, organic {GLO} market for APOS, U |
| Chromium oxide, flakes {GLO} market for APOS, U |
| Heat, district or industrial, other than natural gas {Europe without Switzerland} market for heat, district or industrial, other than natural gas APOS, U |
| Iron (III) chloride, without water, in 40% solution state {GLO} market for APOS, U |
| Municipal waste incineration facility {RoW} construction APOS, U |
| Process-specific burdens, slag landfill {CH} market for process-specific burdens, slag landfill APOS, U |
| Residual material landfill {RoW} construction APOS, U |
| Slag landfill {RoW} construction APOS, U |
| Titanium dioxide {RER} market for APOS, U |
| Transport, freight, lorry, unspecified {GLO} market for APOS, U |
| Water, decarbonized, at user {GLO} market for APOS, U |
| Transport, freight train {CH} market for APOS, U |
| Transport, freight train {RoW} market for APOS, U |
| Transport, freight train {US} market for APOS, U |
| Transport, freight, lorry, unspecified {GLO} market for APOS, U |

Sortides conegudes a la tecnosfera. Productes i co-productes

| |
|--|
| PE_Methane |
| PE_Ethylene |
| PE_Propylene |
| PE_Benzene |
| PE_1-Butene |
| PE_Ethylene, average {RER} production APOS, U |
| PE_PolyEthylene {Europe without Switzerland} treatment of waste polyethylene municipal incineration, APC |
| PE_PolyEthylene, low density, granulate {RER} production |
| PE_Waste_PolyEthylene {RoW} , market for waste polyethylene |

| |
|--|
| Entrades conegudes des de la tecnosfera (electricitat/calor) |
| Electricity, medium voltage {Europe without Switzerland} market group for APOS, U |
| Emissions a l'aire |
| Carbon dioxide, fossil |
| Carbon monoxide, fossil |
| Dinitrogen monoxide |
| Ethane |
| Hydrocarbons, aliphatic, alkanes, unspecified |
| Hydrogen |
| Benzene |
| PM25-PRI |
| Sortides conegudes a la tecnosfera. Residus i emissions per al seu tractament |
| Average incineration residue {GLO} market for APOS, U |
| Coal slurry {GLO} market for APOS, U |
| Decommissioned chemical production facilities {RER} treatment of APOS, U |
| Hazardous waste, for incineration {CH} market for hazardous waste, for incineration APOS, U |
| Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration APOS, U |
| Municipal solid waste {CH} market for APOS, U |
| Spoil from hard coal mining {GLO} market for APOS, U |
| Waste plastic, mixture {CH} treatment of, municipal incineration APOS, U |
| Waste plastic, mixture {Europe without Switzerland} market for waste plastic, mixture APOS, U |
| Waste wood, untreated {RoW} market for waste wood, untreated APOS, U |
| Waste wood, untreated {Europe without Switzerland} market for waste wood, untreated Cut-off, U |
| Waste cement, hydrated {CH} market for waste cement, hydrated APOS, U |

La denominació APOS,U significa assignació en el punt de substitució, per les seves sigles en anglès (Allocation at the Point Of Substitution) ('ecoinvent', 2011) és un enfocament d'assignació que utilitza l'expansió dels sistemes de productes per evitar l'assignació en els sistemes de tractament. Va ser dissenyat per evitar aquestes assignacions en general, en lloc d'assignar els subproductes dels sistemes conjuntament amb l'activitat que produeix el material per al tractament. APOS crea conjunts de dades per a subproductes en el tractament de residus per a cada instància de residu.

Per altra banda, la denominació RoW (Rest of the World) fa referència a una còpia del conjunt de dades GLO (Global data set, un conjunt de dades globals), però aquesta amb una incertesa ajustada. Una drecera utilitzada també és CH que fa referència a Suïssa. En quant a la denominació RER fa referència únicament a Europa.

6.3.4. Metodologia

A continuació s'explica detalladament la metodologia que s'ha seguit alhora de desenvolupar el LCA referent al procés de piròlisi. Per a ell, amb l'ajut del software SimaPro, es desenvolupa un anàlisi del cicle de vida del procés. En primer lloc, s'ha de crear el nou projecte, i per a ell, s'escullen les biblioteques que un desitja ja que SimaPro presenta un ventall molt ampli d'aquestes. Per al present projecte s'escull el següent:

| Navegador ACV | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|--|------------|
| Instructor | Seleccio | Nombre | Protección |
| Instructores | <input type="checkbox"/> | Agri-footprint - economic allocation | |
| Objetivo y alcance | <input type="checkbox"/> | Agri-footprint - gross energy allocation | |
| Descripción | <input type="checkbox"/> | Agri-footprint - mass allocation | |
| Bibliotecas | <input checked="" type="checkbox"/> | Ecoinvent 3 - allocation at point of substitution - system | |
| Inventario | <input checked="" type="checkbox"/> | Ecoinvent 3 - allocation at point of substitution - unit | |
| Procesos | <input checked="" type="checkbox"/> | Ecoinvent 3 - allocation, cut-off by classification - system | |
| Etapas de producto | <input checked="" type="checkbox"/> | Ecoinvent 3 - allocation, cut-off by classification - unit | |
| Descripciones del sistema | <input checked="" type="checkbox"/> | Ecoinvent 3 - consequential - system | |
| Tipos de residuo | <input checked="" type="checkbox"/> | Ecoinvent 3 - consequential - unit | |
| Parámetros | <input type="checkbox"/> | ELCD | |
| Evaluación de impacto | <input type="checkbox"/> | EU & DK Input Output Database | |
| Métodos | <input type="checkbox"/> | Industry data 2.0 | |
| | <input checked="" type="checkbox"/> | Methods | |
| | <input type="checkbox"/> | Swiss Input Output Database | |
| | <input type="checkbox"/> | USLCI | |

Figura 65 SimaPro - Biblioteques

El següent pas, és la creació dels nous processos que avarca el projecte. Per a ell, hi ha dues maneres de fer-ho, o bé copiar el procés si ja està implementat a alguna de les biblioteques i alhora modificar els valors, o bé, crear-los des d'un principi. Un exemple de creació des de zero és la següent:

| Productos | | | | | | | | |
|--|------------------|----------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|------------|------------|
| Salidas conocidas a la tecnósfera. Productos y co-productos | Cantidad | Ud. | Cantidad | Asignación % | Tipo de residuo | Categoría | Comentario | |
| PE_Methane | 7438,458315 | kg | Mass | 42,71564266 | no definido | Chemicals\Other | | |
| PE_Ethylene | 4219,339545 | kg | Mass | 24,22972512 | no definido | Chemicals\Other | | |
| PE_Propylene | 3989,670003 | kg | Mass | 22,91083864 | no definido | Chemicals\Other | | |
| PE_Benzene | 1619,77001 | kg | Mass | 9,301593694 | no definido | Chemicals\Other | | |
| PE_1-Butene | 146,6598247 | kg | Mass | 0,842199875 | no definido | Chemicals\Other | | |
| (Insertar línea aquí) | | | | | | | | |
| Salidas conocidas a la tecnósfera. Productos evitados | Cantidad | Ud. | Distribución | DS^2 or 2^DS | Min | Máx | Comentario | |
| (Insertar línea aquí) | | | | | | | | |
| Entradas | | | | | | | | |
| Entradas conocidas desde la naturaleza (recursos) | Subcompartimento | Cantidad | Ud. | Distribución | DS^2 or 2^DS | Min | Máx | Comentario |
| (Insertar línea aquí) | | | | | | | | |
| Entradas conocidas desde la tecnósfera (materiales/combustibles) | | Cantidad | Ud. | Distribución | DS^2 or 2^DS | Min | Máx | Comentario |
| Natural gas, high pressure [Europe without Switzerland]] market group for APOS, S | | 3,156 | m3 | Indefinido | | | | |
| Steel, chromium steel 18/8 [GLO]] market for APOS, U | | 1 | kg | Indefinido | | | | |
| (Insertar línea aquí) | | | | | | | | |
| Entradas conocidas desde la tecnósfera (electricidad/calor) | | Cantidad | Ud. | Distribución | DS^2 or 2^DS | Min | Máx | Comentario |
| Electricity, medium voltage [Europe without Switzerland]] market group for APOS, U | | 4000 | kJ | Indefinido | | | | |
| (Insertar línea aquí) | | | | | | | | |

Figura 66 SimaPro - Creació d'un nou procés

La tecnosfera és una capa artificial creada per l'esser humà a conseqüència de la seva activitat, és tot allò que s'ha "creat", com pot ser un aeroport o una fàbrica, qualsevol cosa material. Per altra banda s'inclouen també les entrades conegudes des de la tecnosfera (materials/combustibles) com poden ser el combustible utilitzat en la planta (en aquest cas, gas natural) i els materials dels equips emprats. Un altre tipus d'entrada és la que fa referència a l'energia, com bé a ser electricitat o calor, la qual s'ha de definir anàlogament.

SimaPro és una eina molt útil per a quantificar l'impacte ambiental, però a la vegada resulta una mica més feixuc que altres programes d'anàlisi del cicle de vida com són GaBi, TEAM, Umberto o OpenLCA entre d'altres. Probablement aquests presenten una interface més visual que SimaPro, però tots treballen amb una base de dades que incorporen milers de processos.

Seguidament de la creació dels processos es fa un pas endavant per a poder obtenir de forma més visual els resultats. Per això, SimaPro ofereix diverses tipologies de visualitzar els resultats:



Figura 67 SimaPro - Mètodes de visualització de resultats

Amb aquets icones es poden visualitzar els resultats en forma d'arbre o red i a la vegada es poden fer comparacions i estadístiques d'aquests. Posteriorment es realitza l'avaluació de l'impacte ambiental per a que amb la selecció del mètode de càlcul s'obtinguin els resultats.

Per a poder quantificar l'impacte produït a cada procés, SimaPro té la necessitat d'incloure el mètode de càlcul abans de poder obtenir resultats i per això s'ha d'establir dita metodologia de càlcul.

6.3.5. Avaluació de l'impacte i Mètode de Càlcul

Per a l'avaluació de l'impacte existeixen dos grans grups d'indicadors a emprar; *midpoints* i *endpoints*. Aquests s'utilitzen per a poder quantificar i a la vegada qualificar l'impacte conseqüent.

El primer grup, defineix l'impacte ambiental (gasificació, sulfuració, etc), però sense arribar a identificar al dany potencial causat a l'esser humà i/o als sistemes naturals, a diferència dels *endpoints*.

Tots els *midpoints* i *endpoints* són calculats com a base d'un canvi mediambiental causa-efecte.

També s'ha de fer esment, que per la normativa ISO 14042, referent a l'avaluació de l'impacte, es distingeixen elements obligatoris d'anàlisi i elements opcionals. Com a elements obligatoris es tenen els següents:

1. Selecció de categories d'impacte, indicadors de categoria i models.
2. Classificació: en aquest punt, es defineixen les dades procedents de l'inventari de cada categoria d'impacte segons el tipus d'efecte ambiental estimat.

Una categoria d'impacte és una classe que representa les conseqüències ambientals generades pels processos o sistemes de producció.

3. Caracterització. Consisteix en la modelització, mitjançant els factors de caracterització de les dades de l'inventari per a cada una de les categories d'impacte.

El mètode de càlcul utilitzat és ReciPe el qual presenta com a objectiu principal la transformació d'una llarga llista dels resultats de l'inventari del cicle de vida en un nombre limitat d'indicadors. Les puntuacions d'aquests, expressen la gravetat relativa d'una categoria d'impacte ambiental. En aquest mètode es presenten dos nivells:

- Divuit indicadors *midpoints*
- Tres indicadors *endpoints*

Pel que fa als *midpoints* és la categoria d'impacte, on es relacionen les intervencions ambiental com emissions, modificacions en l'àrea natural, etc. amb la categoria de danys com poden ser dany a la salut humana, esgotament de recursos o la qualitat de l'ecosistema.

La següent taula mostra els indicadors *endpoints* i *midpoints* que presenta el mètode de càlcul:

Taula 16 Indicadors Endpoints – ReciPe

| Nom Categoria d'Impacte | Abreujament | Nom de l'indicador | Unitat |
|---------------------------------------|-------------|---|--------|
| Danys a la salut humana | HH | Pèrdua de vida ajustada per incapacitat | any |
| Danys a la diversitat de l'ecosistema | ED | Pèrdua d'espècies en un any | any |
| Danys a la disponibilitat de recursos | RA | Increment del cost | € |

Taula 17 Indicadors midpoints – ReciPe

| Nom Categoria d'Impacte | Abreujament | Nom de l'indicador | Unitat |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Canvi Climàtic | CC | Forçament radiatiu infraroig | W·any/m ² |
| Esgotament de la capa d'ozó | OD | Concentració d'ozó estratosfèrica | ppt·any |
| Acidificació terrestre | TA | Saturació de base | any·m ² |
| Eutrofització de l'aigua dolça | FE | Concentració de fòsfor | any·kg/m ³ |
| Eutrofització de l'aigua marina | ME | Concentració de nitrogen | any·kg/m ³ |
| Toxicitat humana | HT | Dosificació de risc | - |
| Formació d'oxidants químics | POF | Concentració d'ozó fotoquímica | kg |
| Formació de matèria particulada | PMF | Ingesta de partícules PM10 | kg |
| Ecotoxicitat terrestre | TET | Concentració ponderada de risc | m ² ·any |
| Ecotoxicitat de l'aigua dolça | FET | Concentració ponderada de risc | m ² ·any |
| Ecotoxicitat marina | MET | Concentració ponderada de risc | m ² ·any |
| Radiació ionitzant | IR | Dosi absorbida | man·Sv |
| Ocupació de terres agrícoles | ALO | Ocupació | m ² ·any |
| Ocupació de sòl urbà | ULO | Ocupació | m ² ·any |
| Transformació de la terra natural | NLT | Transformació | m ² |
| Esgotament de l'aigua | WD | Quantitat d'aigua | m ³ |
| Esgotament de recursos minerals | MRD | Disminució del grau | kg ⁻¹ |
| Esgotament de recursos fòssils | FD | Menor valor de calefacció | MJ |

El mètode de càlcul ReciPe és utilitzat a nivell mundial tant en l'àmbit acadèmic com en l'àmbit professional ja que inclou el conjunt més ampli de categories d'impacte midpoint, sempre que es pugui, utilitza mecanismes que presenten un abast global i a diferència d'altres enfocaments d'impacte ambiental (EcoIndicator 99, EPS Method, LIME o Impact 2002) (Goedkoop et al., 2009) no figuren impactes potencials de les extraccions futures en l'avaluació d'impacte, però assumeix que aquestes ja estan incloses en l'anàlisi de l'inventari.

6.3.6. Resultats i Interpretació

Per a quantificar l'impacte produït en cada procés, SimaPro presenta tres vies per a obtenir els resultats de forma gràfica. Aquests són mitjançant els diagrames de Sankey (una tipologia de diagrama de flux on es representa la gravetat dels impactes de cada procés a partir del grossor que mostren els fluxos), en forma d'arbre o red. A més a més SimaPro permet obtenir l'anàlisi d'impacte de cada procés a partir de gràfiques de barres on es presenta la contribució d'impacte en funció dels diferents midpoints que inclou el mètode de càlcul. També presenta la possibilitat de visualitzar els resultats en forma de taula com a contribució de procés, però aquesta és una manera més feixuga i molt menys gràfica de poder extreure conclusions sobre el projecte.

A continuació es mostren els resultats obtinguts en els diferents processos:

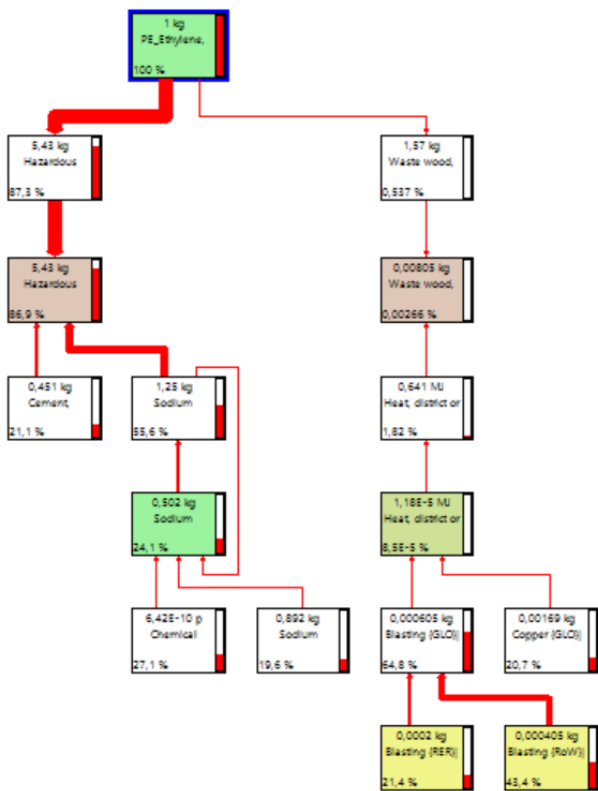


Figura 68 Diagrama Sankey producció d'1kg d'etilè

A més a més, en els diagrames Sankey, es pot incloure la contribució (en tant per cent) de cada subprocés, els quals apareixen a la dreta de cadascun en forma de barra vermella.

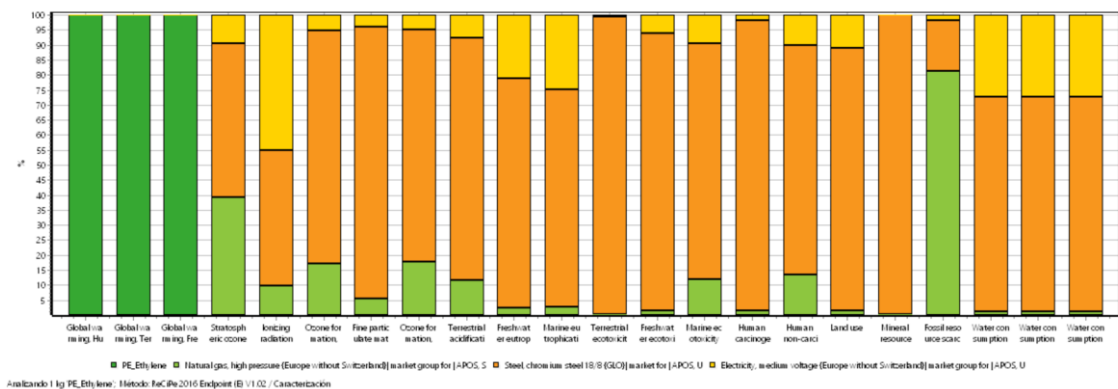


Figura 69 Anàlisi d'impacte en midpoints de la producció de l'etilè

La figura anterior mostra els resultats de l'anàlisi d'impacte de la producció del metà. Es pot veure que l'impacte major és la que produeix el material del qual està fabricat les columnes de destil·lació per a la producció d'aquest, seguidament del (en termes de massa) volum de producció. Per altra banda, l'energia emprada per a dur a terme aquest procés, no es veu de gran afectació en els diferents midpoints.

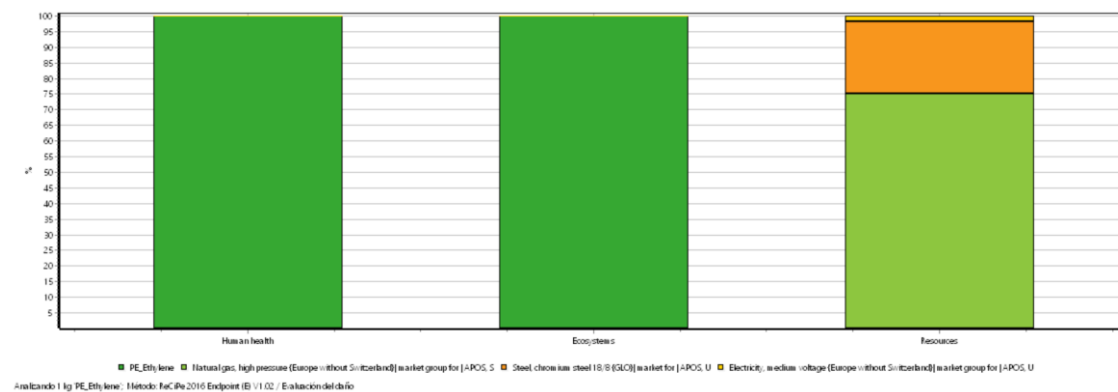


Figura 70 Anàlisi d'impacte en endpoints de la producció d'etilè

En aquest gràfic es pot observar la contribució de la producció d'etilè en funció dels tres endpoints que presenta el mètode de càlcul esmentat anteriorment. La contribució de l'energia/combustible es veu clarament que no es presenta en cap endpoint a diferència del material de construcció dels equips de producció d'etilè, que si que es veu afectació en la disponibilitat de recursos.

Per altra part si es representa l'avaluació del dany produït per la incineració del tractament de residus de polietilè es pot veure que la proporció major d'afectació en els tres grans grups ve donada pel material utilitzat.

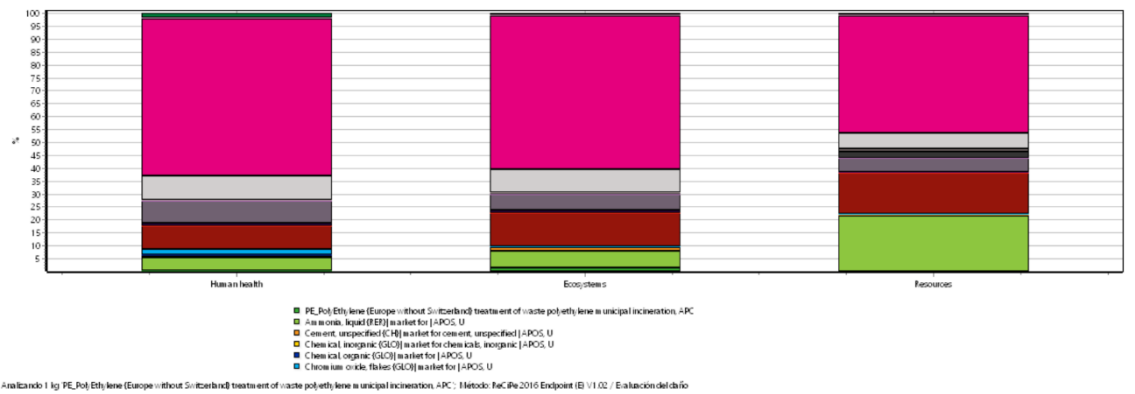


Figura 71 Avaluació del dany del tractament de residus de polietilè via incineració

A la vegada que es genera aquest gràfic d'impacte, anàlogament es desenvolupa l'anàlisi d'incertesa del procés.

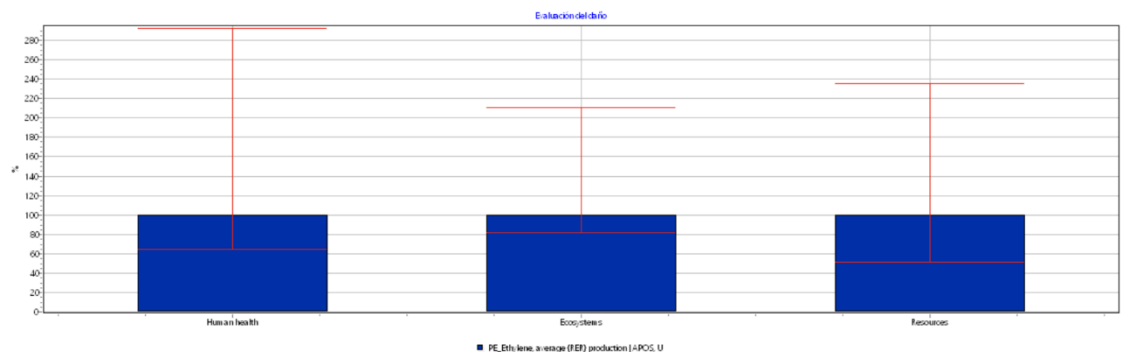


Figura 72 Anàlisi d'incertesa en endpoints de la producció d'etilè

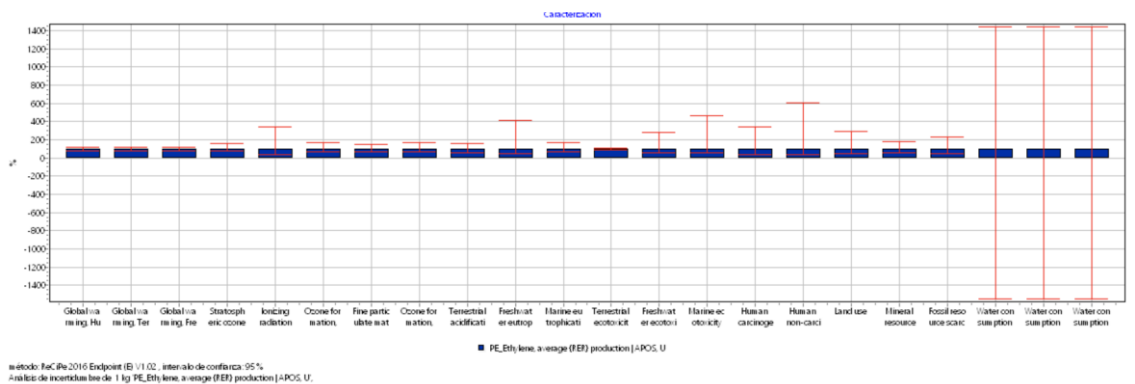


Figura 73 Anàlisi d'incertesa en midpoints de la producció d'etilè

En el present projecte s'ha realitzat el LCA corresponent al procés de revalorització del polietilè mitjançant la piròlisi, on aquest emet en el seu cicle de vida un total de 158520 kg de CO₂ degut a la gran productivitat generada en el procés. Es pot observar que la major afectació és provocada pel metà (tant en la seva producció com en la seva forma de residu).

Una vegada presentat els resultats, es pot concloure que els processos que contribueixen en major part al gran volum d'emissions de CO₂ són el tractament dels residus de polietilè mitjançant la incineració conjuntament amb la producció de metà i la d'etilè.

6.4. Anàlisi Tecnoeconòmica

6.4.1. Estimació de l'ordre de magnitud

Arribat aquest punt del projecte, quan ja s'ha obtingut la simulació i l'anàlisi ambiental, només cal desenvolupar l'anàlisi tecnoeconòmica del procés per concloure el treball i veure la viabilitat que presenta aquest.

Un anàlisi tecnoeconòmica és aquella metodologia emprada per a obtenir la viabilitat del projecte en un cert horitzó de temps. Aquesta metodologia incorpora els costos associats a: equips, personal participant en el funcionament del sistema, reactius i productes, a més a més de despeses d'energia, inversió inicial, etc.

Primerament, abans de presentar els costos dels equips utilitzats en el procés, s'ha d'estimar el cost de la planta. Aquest es pot referenciar a la capacitat d'aquesta que ve donada per la següent equació (Richardson & Sinnott, 2012):

$$C_2 = C_1 \cdot \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^n \quad (68)$$

On:

C_2 = cost capital ISBL de la planta en funció de la capacitat S_2

C_1 = cost capital ISBL de la planta en funció de la capacitat S_1

n = exponent que depèn del tipus de procés que es doni a la planta

Com es tracta d'una planta d'especialitat química i a la vegada relativament petita, l'exponent queda fixat per un valor de 0,6.

Els costos ISBL (Inside Battery Limits) són els referenciats a l'adquisició i instal·lació de tots els equips de procés. Aquests costos inclouen també els de compra i transport d'equips, costos associats a la compra del terreny, infraestructures, canonades, catalitzadors, etc. i qualsevol altre material necessari per a la finalitat de la planta. A més a més, aquests inclouen per una altra part les tarifes associades a la construcció, com poden ser permisos, assegurances o llogues d'equips en cas de que no es procedeixi a la compra.

Normalment el cost ISBL s'associa com a un cost "intern" de la planta, qualsevol cost associat a aquesta és considera d'aquest tipus.

En molt casos, el cost capital de la planta ve estimat en un 20% a partir del reactor i l'altre 80% ve donat pel tren de destil·lació. En aquest cas, el cost capital segueix aquest "mètode" com es podrà comprovar més endavant en aquest apartat.

Una alternativa a aquest mètode és una aproximació anomenada *Bridgewater's method*, on el propòsit és aproximar el cost capital a partir del número d'etapes que es tenen al procés seguint les equacions que es presenten a continuació:

$$Q \geq 60000 : C = 4320N \left(\frac{Q}{s} \right)^{0,675} \quad (69)$$

$$Q < 60000 : C = 380000N \left(\frac{Q}{s} \right)^{0,3} \quad (70)$$

On:

C = cost capital ISBL

Q = capacitat de la planta en tones mètriques per any

s = conversió del reactor (anàleg a la massa del producte desitjat per massa d'alimentació del reactor)

N = número d'unitats funcionals

Per a recolzar el mètode de càlcul del cost de la planta, existeixen diferents mètodes segons les situacions que es tinguin:

- *Mètode Pay-Back*: es calcula la diferència entre ingressos i costos, on aquest valor és conegut com el benefici brut de la planta. S'estableix una inversió inicial amb una taxa de retorn anual a llarg termini. Si l'horitzó és de 10 anys per exemple, el cost es regirà per:

$$Cost \text{ de la planta} = 10 \cdot (Benefici \text{ brut} - taxes) \quad (71)$$

- *Turnover ratio method*: un mètode més senzill i a la vegada menys precís és estimar la inversió de capital segons la relació del volum de producció. Es tracta de les vendes anuals brutes dividides per la inversió de capital fix. Així, d'aquesta manera, la relació de facturació pot variar àmpliament, però en la indústria química el valor oscil·la entre 1,0 i 1,25.
- *TCOP (Total Cost of Production) method*: aquest mètode és òptim quan es tenen volums de components formats a gran escala i per regla general:

$$\text{Cost total de producció} = 2 \cdot \text{cost del corrent de material} \quad (72)$$

Aleshores, per al present projecte s'ha escollit el mètode *Pay-Back* per tal d'analitzar posteriorment tots els fluxos d'entrades i sortides i els moviments de fons que s'associen a les despeses i beneficis del procés.

6.4.2. Estimació dels costos dels equips i viabilitat econòmica

Per a l'estimació dels costos d'equips hi ha diverses opcions: la primera és obtenir els resultats a partir del simulador, en concret s'hauria d'enllaçar un Add-in anomenat Aspen Workbook amb el software Microsoft Excel. D'aquesta manera a les taules de Microsoft Excel es pot importar directament les variables d'interès. Per altra banda es pot estimar els costos associats a cada equip a partir de paràmetres de disseny i especificacions que presenta el model en Aspen Plus en el format Aspen Process Economic Analyzer (APEA). El software permet extreure els paràmetres i inputs/outputs dels equips emprats en un recull de taules que s'exporten directament a Microsoft Excel.

Aleshores, s'ha desenvolupat l'anàlisi tecnoeconòmica a partir dels valors extrets de *APEA*. Per a comptabilitzar el cost total de l'equip, s'ha dissenyat una taula automàtica referenciada al *Chemical Engineering Design* (Towler & Sinnott, 2013) on es calcula el cost de cada equip segons:

$$C_e = a + b S^n \quad (73)$$

On:

C_e = costos d'equip (€)

a, b = constant de dimensionat

S = paràmetre de dimensionat on les unitats depenen del tipus d'equip implementat.

n = exponent segons el tipus d'equip

La següent taula mostra el resum dels costos associats aplicant l'equació (73), més endavant, en l'apartat d'annexes, *Annex 2: Costos específics dels equips*, es desglossa el cost per cada equip conjuntament amb els paràmetres vistos anteriorment en l'equació mencionada. La taula que es mostra a continuació és un resum dels costos associats als equips:

Taula 18 Resum costos equips

| Equipament | Cost calculat |
|---|---------------------|
| Reactor | 513823,08 € |
| Compressor | 297724,25 € |
| Calderins | 271132,08 € |
| Bombes de reflux | 3560294,96 € |
| Columnes de destil·lació (columnes + plats) | 632905,87 € |
| Condensadors | 297686,74 € |
| Intercanviadors de calors | 389486,00 € |
| TOTAL | 5963052,98 € |

Es veu que el cost d'adquisició dels equips ascendeix fins a un total de 5.963.052,98 € un valor que tampoc desorbita tenint en compte la quantitat d'equips a utilitzar, però falta ajustar-lo al 2019, ja que el valor està desactualitzat.

Per a poder-lo actualitzar es fa ús de l'índex CEPCI (Chemical Engineering Cost Plant Index):

$$C_{act} = \frac{\text{cost index (any natural)}}{\text{cost index (any dades)}} \quad (74)$$

Com les dades són extretes a partir del *Sinnot* (ref Sinnot) en la seva versió de l'any 2012, els costos van associats aquest any i seguint la fórmula anterior es calcula el valor real dels costos d'equipament:

$$C_{act} = 5963052,98 \cdot \frac{603,1 (2018)}{585 (2012)} = 6147550,859 \text{ €} \quad (75)$$

S'aplica l'índex de l'any 2018, és a dir el de finals d'any, ja que el valor es va actualitzant cada parell de mesos i per tant, a hores d'ara no es té encara l'índex del mes d'abril.

De totes maneres, si que es pot obtenir el valor real a dia d'avui, essent aquest de 6.147.550,859 € referent al cost dels equips.

A fi i efecte de poder comptabilitzar els moviments econòmics que es duen a terme en el procés de piròlisi, s'ha establert un full de càlcul per a projectar-ho en un horitzó a quinze anys vista. Dit full s'adjunta a l'apartat d'annexes, *Annex 3: Desglossament dels costos associats al projecte*. Primerament s'han de fer menció de les hipòtesis implantades en aquest model econòmic:

- Horitzó de 15 anys
- Jornada laboral de 8 hores
- Personal altament qualificat
- Pressupost inicial de 15,96 M€
- Dies laborals/any igual a 325.
- Número de treballadors a la planta igual a 100.
- Es suposa un únic torn de treball
- Augment dels ingressos en un 6,5% cada any.
- Cost d'engegada/parada de la planta igual a 2000€
- Cost diari degut al punt anterior igual a 4000€

A continuació s'exposa una taula resum dels resultats del càlcul econòmic del personal que hi treballa:

Taula 19 Taula resum costos personal

| | |
|---------------------------------|---------------|
| Dies laborals | 325 dies |
| Torns de treball | 1,00 |
| Hores de treball al dia | 8,00 h |
| Hores de treball a l'any | 2600,00 h |
| Preu Hora Treballador | 16,00 €/h |
| Número de treballadors | 100 |
| Cost personal | 33280000,00 € |

La taula resum que es mostra seguidament fa referència a la viabilitat de la planta química en un horitzó de quinze anys:

Taula 20 Taula resum dels resultats de la viabilitat econòmica del projecte

| | |
|--|-----------------|
| Horitzó | 15 anys |
| Interès anual | 5,00 % |
| Interès manteniment d'equips | 15 % |
| Inversió Inicial | 15,96 M€ |
| Adquisició equips | 6,14 M€ |
| Cost de producció | 12,12 M€ |
| Manteniment d'equips | 0,21 M€ |
| Període de retorn | 7,66 anys |
| Cost engegada/parada de la planta (anual) | 1,34 M€ |
| | |
| VAN | 35,37 M€ |
| TIR | 16,97 % |

S'ha de ressaltar el resultat del VAN (Valor Actual Net) el qual presenta una acció favorable degut a que es produeix un retorn de la inversió inicial entre el setè i vuitè període i a partir d'aquest, es produeixen beneficis fins a l'últim any. Aleshores es pot concloure que presenta una bona viabilitat econòmica el present projecte amb les hipòtesis inicialment plantejades.

CONCLUSIONS

Una vegada finalitzada la simulació i les dues anàlisis principals, tant ambiental com tecnoeconòmica s'extreuen les següents conclusions:

- Model de simulació satisfactori.

S'ha obtingut uns resultats coherent i esperats de la simulació del procés. Per una banda s'ha obtingut una caracterització del polímer objectiu bastant acurada. S'ha fet una comparativa entre dues possibilitats de modelització i s'ha escollit la que representava millor el termoplàstic.

Per altra banda, manca la validació del model termodinàmic aplicat a causa de que no ha sigut possible obtenir dades experimentals que ho corroboressin.

En referència al tren de destil·lació, la seqüència obtinguda representa correctament la separació dels components majoritaris en la mescla multicomponent, tal com s'havia calculat. Els resultats obtinguts de les columnes de destil·lació eren el que es pressuposaven en un començament.

S'ha invertit una part del temps de la simulació a únicament prova i error. El fet d'invertir el temps en aquest apartat del projecte, ha fet que posteriorment es puguin corregir diversos paràmetres de les columnes de destil·lació amb una acció favorable.

- Gran impacte ambiental del procés de revalorització del polietilè degut a la gran producció de CO₂ i a l'afectació en particular del metà i l'etilè sobre els tres grans endpoints de l'anàlisi del cicle de vida.

S'haurien d'implantar més models de simbiosi industrials tant a nivell europeu com mundial per procedir al tancament del cicle de vida dels productes, ja que la gestió de l'ésser humà en front a la generació de residus no presenta una acció radicalària i alhora es produeixen elevades quantitats de residus els quals són desaprofitats i emesos a la naturalesa d'una forma o altre.

Dins l'anàlisi del cicle de vida, l'ecopunt que presenta major afectació en quant al tractament de residus del polietilè és la ecotoxicitat del medi terrestre, seguit de la marina.

- L'anàlisi tecnoeconòmica presenta un valor de 6,14 M€ en referència a l'adquisició de l'equipament per a dur a terme el procés. D'altra banda, la viabilitat econòmica del projecte presenta un valor favorable del VAN en el hipotètic cas que es vulgues construir la planta.

BIBLIOGRAFÍA

- Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>
- AENOR Norma UNE-EN ISO 14040:2006. (2006). Retrieved 24 February 2019, from <https://www.aenor.com/normas-y-libros/buscador-de-normas/une/?c=N0038060>
- Benzoyl Peroxide. (2010). Retrieved from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C94360&Units=SI>
- Catarina. (1968). *CAPÍTULO IV IV.1 Correlación de los resultados experimentales*.
- Chowlu, A. C. K., Reddy, P. K., & Ghoshal, A. K. (2009). Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE). *Thermochimica Acta*, 485(1–2), 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.12.004>
- Danjaji, I. D., Nawang, R., Ishiaku, U. S., Ismail, H., & Mohd Ishak, Z. A. M. (2002). Degradation studies and moisture uptake of sago-starch-filled linear low-density polyethylene composites. *Polymer Testing*, 21(1), 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00051-4)
- Dong, J., Tang, Y., Nzihou, A., Chi, Y., Weiss-Hortala, E., & Ni, M. (2018). Life cycle assessment of pyrolysis, gasification and incineration waste-to-energy technologies: Theoretical analysis and case study of commercial plants. *Science of the Total Environment*, 626, 744–753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.151>
- ecoinvent. (2011). Retrieved 21 April 2019, from <https://www.ecoinvent.org/home.html>
- Europea, U. (2019). *Ec. Europa*. Retrieved from https://ec.europa.eu/spain/news/20190116_no-more-single-use-plastics-after-2021_es
- Gates, D. P., Svejda, S. A., Oñate, E., Killian, C. M., Johnson, L. K., White, P. S., & Brookhart, M. (2002). Synthesis of Branched Polyethylene Using (α -Diimine)nickel(II) Catalysts: Influence of Temperature, Ethylene Pressure, and Ligand Structure on Polymer Properties. *Macromolecules*, 33(7), 2320–2334. <https://doi.org/10.1021/ma991234+>

- Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M., Schryver, A. De, Struijs, J., & Zelm, R. Van. (2009). ReCiPe 2008 - A Life Cycle Assessment Method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and endpoint level. *Potentials*, 1–44. <https://doi.org/10.029/2003JD004283>
- Gomez. (2011). *Sustitución nucleofílica*.
- Kaminsky, W., Predel, M., & Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, 85(3 SPEC. ISS.), 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
- Kannan, P., Al Shoaibi, A., & Srinivasakannan, C. (2014). Temperature effects on the yield of gaseous olefins from waste polyethylene via flash pyrolysis. *Energy and Fuels*, 28(5), 3363–3366. <https://doi.org/10.1021/ef500516n>
- Kunwar, B., Moser, B. R., Chandrasekaran, S. R., Rajagopalan, N., & Sharma, B. K. (2016). Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic. *Energy*, 111, 884–892. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.024>
- Mertinkat, J., Kirsten, A., Predel, M., & Kaminsky, W. (1999). Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49(1), 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00103-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00103-X)
- Micropl, L. O. S., En, S., Pesca, L. A., & Acuicultura, L. A. (2018). *Food and Agriculture Organization*.
- Operacions Bàsiques 2. (2017). 1–43.
- Park, J. J., Park, K., Park, J. W., & Kim, D. C. (2002). Characteristics of LDPE pyrolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(4), 658–662. <https://doi.org/10.1007/BF02699313>
- PlasticsEurope. (2017). Plásticos – Situación en 2017. *Plastic the Facts 2017*, 50. Retrieved from https://www.plasticseurope.org/download_file/force/1452/632%0A
- Prieto, V., Jaca, C., & Ormazabal, M. (2017). Economía circular: Relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación. *Memoria Investigaciones En Ingeniería*, 15, 15. Retrieved from http://www.um.edu.uy/docs/Economia_Circular.pdf
- Reciclaje. Agència de Residus de Catalunya. (2018). Retrieved 3 March 2019, from http://residus.gencat.cat/es/ambits_dactuacio/recollida_selectiva/residus_municipals/envasos_lleugers/el_reciclatge_dels_envasos_lleugers/

Richardson, C., & Sinnott, R. K. (2012). *Coulson Richardson's Chemical Engineering Vol. 6*.

Sharma, S., & Ghoshal, A. K. (2010). Study of kinetics of co-pyrolysis of coal and waste LDPE blends under argon atmosphere. *Fuel*, 89(12), 3943–3951. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.033>

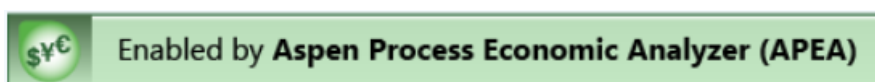
Towler, G., & Sinnott, R. A. Y. (2013). Chemical Engineering Design. In *Sulfur*. <https://doi.org/10.1016/b978-1-895-19867-6.50001-2>

Van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. (2009). Polymer Properties. In *Properties of Polymers*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00001-7>

ANNEXES

Annex 1: Dimensionat i especificacions de disseny dels equips

En aquest apartat es detallen les especificacions de disseny i el dimensionat dels equips utilitzats en el model de Aspen Plus. Aquest punt s'ha pogut obtenir gràcies a Aspen Process Economic Analyzer (APEA):



Al següent annex adjunt, s'especifiquen els costos de cada equip a partir de les taules que es presenten a continuació:

Reactor

Taula 21 Especificacions Reactor

| | |
|---|-------------|
| Liquid volume [l] | 3950,401285 |
| Vessel diameter [meter] | 1,0668 |
| Vessel tangent to tangent height [meter] | 4,4196 |
| Design gauge pressure [barg] | 1,03425 |
| Design temperature [K] | 1040,927778 |

Compressor

Taula 22 Especificacions Compressor

| | |
|--|--------------|
| Actual gas flow rate Inlet [l/min] | 311814,4433 |
| Design gauge pressure Inlet [barg] | -3,92326E-05 |
| Design temperature Inlet [K] | 298,15 |
| Design temperature Outlet [K] | 499,1974311 |
| Design gauge pressure Outlet [barg] | 24,31796081 |
| Driver power [kW] | 2913,868506 |
| Molecular weight | 31,150647 |
| Specific heat ratio | 1,191556 |
| Compressibility factor Inlet | 0,953 |
| Compressibility factor Outlet | 0,967746 |

Columnes de destil·lacions

Taula 23 Especificacions Columnes de destil·lació

| | C-1- tower | C-2- tower | C-3- tower | C-4- tower | C-5- tower | C-6- tower |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Diameter Bottom section [meter] | 1,8288 | 1,6764 | 1,3716 | 1,8288 | 1,3716 | 0,6096 |
| Bottom tangent to tangent height [meter] | 17,0688 | 9,144 | 9,144 | 8,5344 | 9,144 | 10,9728 |
| Design gauge pressure Bottom [barg] | 27,76546 | 2,434211 | 2,434211 | 2,434211 | 27,76546 | 2,434211 |
| Design temperature Bottom [K] | 429,2695 | 273,15 | 394,2611 | 394,2611 | 552,6288 | 421,9341 |
| Operating temperature Bottom [K] | 401,4917 | 190,3812 | 350,8455 | 298,2181 | 524,851 | 394,1563 |
| Number of trays Bottom section | 22 | 9 | 9 | 8 | 9 | 12 |
| Bottom Tray spacing [meter] | 0,6096 | 0,6096 | 0,6096 | 0,6096 | 0,6096 | 0,6096 |

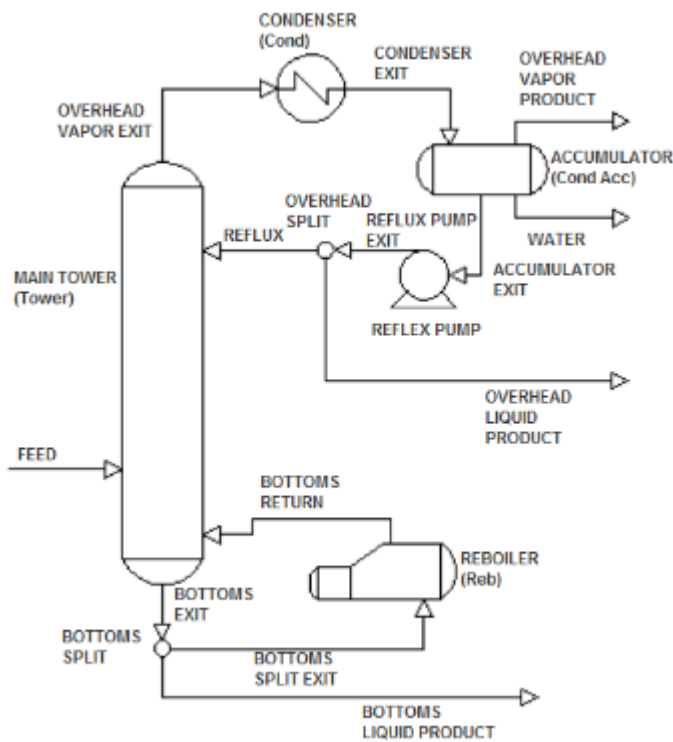


Figura 74 Equips interns d'un columna destil·lació

Condensadors de columnes de destil·lació

Taula 24 Especificacions condensador de les columnes de destil·lació

| | C-1-cond acc | C-2-cond acc | C-3-cond acc | C-4-cond acc | C-5-cond acc | C-6-cond acc |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Liquid volume [l] | 6305,073951 | 2996,856 | 1801,45 | 6079,893 | 8618,046 | 1801,449698 |
| Vessel diameter [meter] | 1,3716 | 1,0668 | 0,9144 | 1,3716 | 1,524 | 0,9144 |
| Vessel tangent to tangent length [meter] | 4,2672 | 3,3528 | 2,7432 | 4,1148 | 4,7244 | 2,7432 |
| Design gauge pressure [barg] | 27,76546081 | 2,434211 | 2,434211 | 2,434211 | 27,76546 | 2,4342108 |
| Design temperature [K] | 273,15 | 273,15 | 273,15 | 273,15 | 474,161 | 394,2611111 |
| Operating temperature [K] | 220,1176922 | 152,4927 | 265,0432 | 263,3662 | 446,3832 | 301,5011972 |

Calderins de columnes de destil·lació

Taula 25 Especificacions calderins de les columnes de destil·lació

| | C-1 reb | C-2 reb | C-3 reb | C-4 reb | C-5 reb | C-6 reb |
|---------------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Heat transfer area [sqm] | 70,7013869 | 7,776271737 | 14,93791567 | 35,05856336 | 258,5753471 | 7,301308957 |
| Duty (cal/sec) | 591006,174 | 364711,1038 | 219095,8203 | 847784,1894 | 1047632,354 | 45933,28117 |
| Number of tube passes | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Tube pitch [meter] | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 |
| Tube length extended [meter] | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 |
| Shell design temperature [K] | 429,269508 | 162,6034161 | 394,2611111 | 394,2611111 | 616,4833333 | 421,93405 |
| Shell operating temperature [K] | 401,49173 | 190,3811939 | 350,8455011 | 298,2181328 | 588,7055556 | 394,1562722 |
| Tube design gauge pressure [barg] | 7,6054608 | 7,6054608 | 7,6054608 | 7,6054608 | 7,6054608 | 7,6054608 |
| Shell design gauge pressure [barg] | 4,73254411 | 4,73254411 | 27,76546081 | 4,73254411 | 18,17254412 | 4,73254411 |

Intercanviadors de calor

Taula 26 Especificacions intercanviadors de calor

| | COOLER1 | COOLER2 | COOLER3 | COOLER4 | HEATER1 | HEATER2 | C-3-cond | C-4-cond | C-5-cond | C-6-cond |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|----------|
| Heat transfer area [sqm] | 93,9137143 | 120,107174 | 13,9956171 | 31,7881555 | 0,45590476 | 1,56422096 | 90,7295038 | 285,32844 | 21,876089 | 97,71261 |
| Tube design gauge pressure [barg] | 2,4342108 | 18,1725441 | 2,4342108 | 2,4342108 | 7,6054608 | 7,6054608 | 2,4342108 | 2,4342108 | 18,172544 | 4,157961 |
| Tube design temperature [K] | 1040,92778 | 526,975209 | 162,577798 | 394,261111 | 465,261111 | 465,261111 | 294,261111 | 294,26111 | 501,95939 | 394,2611 |
| Tube operating temperature [K] | 243,35 | 308,15 | 172,038889 | 183,15 | 437,483333 | 437,483333 | 243,35 | 243,35 | 308,15 | 308,15 |
| Tube outside diameter [meter] | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 | 0,0254 |
| Shell design gauge pressure [barg] | 1,28504411 | 27,7654608 | 2,4342108 | 2,4342108 | 4,73254411 | 4,73254411 | 2,4342108 | 2,4342108 | 27,765461 | 2,434211 |
| Shell design temperature [K] | 1040,92778 | 526,975209 | 162,577798 | 394,261111 | 394,261111 | 394,261111 | 294,261111 | 294,26111 | 501,95939 | 394,2611 |
| Shell operating temperature [K] | 1013,15 | 499,197431 | 190,355576 | 350,845501 | 298,15 | 350 | 279,684754 | 281,63317 | 474,18161 | 321,6855 |
| Tube length extended [meter] | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 | 6,096 |
| Number of tube passes | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Number of shell passes | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Tube pitch [meter] | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 | 0,03175 |

Bomba Centrífuga

Taula 27 Especificacions Bombes centrífugues

| | C-1 reflux pump | C-2 reflux pump | C-3 reflux pump | C-4 reflux pump | C-5 reflux pump | C-6 reflux pump |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Liquid flow rate [l/min] | 995,2612443 | 486,0262341 | 311,2913778 | 967,5421285 | 1341,451703 | 72,79680827 |
| Fluid specific gravity | 0,399363 | 0,542009 | 0,596747 | 0,596376 | 0,516771 | 0,615453 |
| Design gauge pressure [barg] | 2,4342108 | 2,4342108 | 27,76546081 | 2,4342108 | 27,76546081 | 2,4342108 |
| Fluid viscosity [cP] | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Pump efficiency [fraction] | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |

Annex 2: Costos específics dels equips

Taula 28 Especificacions dels costos de cada equip

| Tag name | Equipment | S _{min} | S _{màx} | a | b | n | Units | S value | C _e |
|-----------------|--------------------------|------------------|------------------|--------|-------|-----|-----------------|------------|----------------|
| RStoic | Jacketed, agitated | 0,5 | 100 | 61500 | 32500 | 0,8 | volume, m3 | 26,882 | 513823,08 € |
| Compressor | Centrifugal | 75 | 30000 | 580000 | 20000 | 0,6 | drive power, kW | 2913,869 | 297724,25 € |
| C1-Reb | U-tube Kettle reboiler | 10 | 500 | 29000 | 400 | 0,9 | area, m2 | 70,701 | 47473,33 € |
| C2-Reb | U-tube Kettle reboiler | 10 | 500 | 29000 | 400 | 0,9 | area, m2 | 7,776 | 31533,69 € |
| C3-Reb | U-tube Kettle reboiler | 10 | 500 | 29000 | 400 | 0,9 | area, m2 | 14,938 | 33559,54 € |
| C4-Reb | U-tube Kettle reboiler | 10 | 500 | 29000 | 400 | 0,9 | area, m2 | 35,059 | 38825,95 € |
| C5-Reb | U-tube Kettle reboiler | 10 | 500 | 29000 | 400 | 0,9 | area, m2 | 258,575 | 88345,58 € |
| C6-Reb | U-tube Kettle reboiler | 10 | 500 | 29000 | 400 | 0,9 | area, m2 | 7,301 | 31393,98 € |
| C-1 reflux pump | Single stage centrifugal | 0,2 | 126 | 8000 | 240 | 0,9 | flow, liters/s | 174832,110 | 1255587,90 € |
| C-2 reflux pump | Single stage centrifugal | 0,2 | 126 | 8000 | 240 | 0,9 | flow, liters/s | 4242,083 | 449603,50 € |
| C-3 reflux pump | Single stage centrifugal | 0,2 | 126 | 8000 | 240 | 0,9 | flow, liters/s | 466,576 | 68567,78 € |
| C-4 reflux pump | Single stage centrifugal | 0,2 | 126 | 8000 | 240 | 0,9 | flow, liters/s | 896,275 | 116995,45 € |

| | | | | | | | | | |
|-----------------|--------------------------|-----|--------|-------|-----|------|----------------|-----------|--------------|
| C-5 reflux pump | Single stage centrifugal | 0,2 | 126 | 8000 | 240 | 0,9 | flow, liters/s | 2103,514 | 242888,67 € |
| C-6 reflux pump | Single stage centrifugal | 0,2 | 126 | 8000 | 240 | 0,9 | flow, liters/s | 15514,521 | 1426651,66 € |
| C-1-tower | Vertical, cs | 160 | 250000 | 11600 | 34 | 0,85 | shell mass, kg | 25000,700 | 197696,52 € |
| C-2-tower | Vertical, cs | 160 | 250000 | 11600 | 34 | 0,85 | shell mass, kg | 11657,800 | 108897,80 € |
| C-3-tower | Vertical, cs | 160 | 250000 | 11600 | 34 | 0,85 | shell mass, kg | 13342,900 | 120729,36 € |
| C-4-tower | Vertical, cs | 160 | 250000 | 11600 | 34 | 0,85 | shell mass, kg | 4136,330 | 51927,55 € |
| C-5-tower | Vertical, cs | 160 | 250000 | 11600 | 34 | 0,85 | shell mass, kg | 9206,560 | 91208,91 € |
| C-6-tower | Vertical, cs | 160 | 250000 | 11600 | 34 | 0,85 | shell mass, kg | 2854,170 | 41019,60 € |
| C-1 trays | Sieve trays | 0,5 | 5 | 130 | 440 | 1,8 | diameter, m | 0,610 | 6831,52 € |
| C-2 trays | Sieve trays | 0,5 | 5 | 130 | 440 | 1,8 | diameter, m | 0,610 | 2794,71 € |
| C-3 trays | Sieve trays | 0,5 | 5 | 130 | 440 | 1,8 | diameter, m | 0,610 | 2794,71 € |
| C-4 trays | Sieve trays | 0,5 | 5 | 130 | 440 | 1,8 | diameter, m | 0,610 | 2484,19 € |
| C-5 trays | Sieve trays | 0,5 | 5 | 130 | 440 | 1,8 | diameter, m | 0,610 | 2794,71 € |
| C-6 trays | Sieve trays | 0,5 | 5 | 130 | 440 | 1,8 | diameter, m | 0,610 | 3726,28 € |
| C-1-cond acc | Horizontal, cs | 160 | 50000 | 10200 | 31 | 0,85 | shell mass, kg | 6305,074 | 62813,64 € |
| C-2-cond acc | Horizontal, cs | 160 | 50000 | 10200 | 31 | 0,85 | shell mass, kg | 2996,856 | 38159,39 € |
| C-3-cond acc | Horizontal, cs | 160 | 50000 | 10200 | 31 | 0,85 | shell mass, kg | 1801,450 | 28340,13 € |
| C-4-cond acc | Horizontal, cs | 160 | 50000 | 10200 | 31 | 0,85 | shell mass, kg | 6079,893 | 61212,10 € |
| C-5-cond acc | Horizontal, cs | 160 | 50000 | 10200 | 31 | 0,85 | shell mass, kg | 8618,046 | 78821,34 € |
| C-6-cond acc | Horizontal, cs | 160 | 50000 | 10200 | 31 | 0,85 | shell mass, kg | 1801,450 | 28340,13 € |
| Cooler-1 | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 93,914 | 40579,65 € |
| Cooler-2 | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 120,107 | 44899,60 € |
| Cooler-3 | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 13,996 | 29281,10 € |
| Cooler-4 | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 31,788 | 31428,56 € |
| Heater -1 | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 0,456 | 28021,04 € |

| | | | | | | | | | |
|------------------|------------------------------|-----------|-------------|--------------|-----------|------------|-----------------|--------------|-------------------|
| Heater -2 | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 1,564 | 28092,37 € |
| C3 - Cond | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 90,730 | 40069,58 € |
| C4- Cond | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 285,328 | 75731,80 € |
| C5- Cond | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 21,876 | 30189,56 € |
| C6-Cond | U-tube shell and tube | 10 | 1000 | 28000 | 54 | 1,2 | area, m2 | 97,713 | 41192,72 € |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | TOTAL | 5963052,98 |
| | | | | | | | | | € |

Annex 3: Desglossament dels costos associats al projecte

Taula 29 Taula resum de càlcul de la viabilitat del projecte

| | HORITZÓ | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Inversió Inicial | -10,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Adquisició Equips | -5,96 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ingressos | - | 16,83 | 17,68 | 18,52 | 19,36 | 20,20 | 21,04 | 21,88 | 22,73 | 23,57 | 24,41 | 25,25 | 26,09 | 26,09 | 26,09 | 26,09 |
| Costos de producció | - | 12,12 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 | 14,54 |
| Manteniment equips | - | 0,21 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| Personal Tècnic | - | 0,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 |
| Cost engegada/parada planta | - | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 |
| Mov. Fons | -15,96 | 4,04 | -0,57 | 0,27 | 1,12 | 1,96 | 2,80 | 3,64 | 4,48 | 5,32 | 6,17 | 7,01 | 7,85 | 7,85 | 7,85 | 7,85 |
| Acumulat | -15,96 | -11,92 | -12,49 | -12,22 | -11,10 | -9,14 | -6,34 | -2,70 | 1,78 | 7,10 | 13,27 | 20,28 | 28,13 | 35,98 | 43,83 | 51,68 |
| Actualitzat | -15,96 | -11,35 | -11,33 | -10,55 | -9,13 | -7,16 | -4,73 | -1,92 | 1,20 | 4,58 | 8,15 | 11,86 | 15,66 | 19,08 | 22,13 | 24,86 |
| Acumulat Actualitzat | -15,96 | -27,32 | -38,65 | -49,20 | -58,33 | -65,50 | -70,23 | -72,15 | -70,95 | -66,37 | -58,22 | -46,36 | -30,70 | -11,62 | 10,51 | 35,37 |

Per assolir els valors presentats anteriorment, s'ha fet ús de la taula que es presenta a continuació, on es detallen tots els costos implementats per a poder calcular la viabilitat del projecte:

Taula 30 Taula resum dels costos de producció i venda

| PARÀMETRE ECONÒMIC | COST ANNUALITZAT (€/any) | Distribució (%) |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------|
| | | |
| Depreciació del capital | 468850 | 30 |
| Matèria prima | 534000 | 45 |
| Utilitats | 265000 | 5 |
| Operació | 2265000 | 20 |
| Total | 3532850 | 100 |
| | | |
| PRODUCCIÓ ANNUAL (kg) | | |
| | | |
| Metà | 58019974,85 | |
| Etilè | 32910848,45 | |
| Propilè | 31119426,02 | |
| 1-Butè | 1143946,633 | |
| Benzè | 12634206,08 | |
| | TOTAL | 135828402 |
| COST PER PLANTA (€/any) | | |
| | | |
| Productes | | |
| | | |
| Metà | 40613982,4 | |
| Etilè | 39493018,15 | |
| Propilè | 27696289,16 | |
| 1-Butè | 743565,3113 | |
| Benzè | 12634206,08 | |
| | TOTAL | 121181061,1 |
| Equips* | | |
| | | |
| Reactor | 513823,0765 | |
| Compressor | 297724,2482 | |
| Columnes de destil·lació | 632905,8667 | |
| Intercanviadors de calor | 389485,9994 | |
| Bombes | 3560294,964 | |
| Condensadors | 297686,7442 | |
| Calderins | 271132,0782 | |
| | TOTAL | 5963052,977 |

| COST PRODUCCIÓ UNITÀRIA (€/kg) | | |
|-----------------------------------|------|--|
| | | |
| Metà | 0,7 | |
| Etilè | 1,2 | |
| Propilè | 0,89 | |
| 1-Butè | 0,65 | |
| Benzè | 1 | |
| | | |
| PREU DE VENTA UNITARI (€/kg) | | |
| | | |
| Metà | 1 | |
| Etilè | 1,7 | |
| Propilè | 1,12 | |
| 1-Butè | 1,05 | |
| Benzè | 1,45 | |